

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV PŘÍDAVKU EPDM NA OZONUVDORNOST SBR/NR  
SMĚSÍ**

EPDM ADDITION INFLUENCE ON SBR/NR MIXTURES OZONE RESISTANCE

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jan Hofmann**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1336/2018  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Jan Hofmann**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**  
Akademický rok: 2018/19

### Název diplomové práce:

Vliv přídavku EPDM na ozonuvzdornost SBR/NR směsí

### Zadání diplomové práce:

Stanovení ozonuvzdornosti kaučukových směsí SBR/NR v závislosti na přídavku EPDM

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Jan Hofmann  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá vlivem přídatku EPDM na ozonuvzdornost SBR/NR směsí. Teoretická část shrnuje poznatky ohledně zpracování kaučuku, aditivace a vlivu ozonu na pryž. Experimentální část se zaměřuje na přípravu kaučukových směsí a měření jejich mechanických, fyzikálních a reologických vlastností v závislosti na jejich složení.

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with the EPDM addition influence on ozone resistance of NR/SBR mixtures. The theoretical part summarizes knowledge about rubber processing, additivation and effects of ozone on vulcanized rubber. The experimental part aims on preparation of rubber blends and measurement of its mechanical, physical and rheological properties in dependence on their composition.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Ozonuvzdornost, kaučuková směs, EPDM, NR, SBR

## **KEYWORDS**

Ozone resistance, rubber mixture, EPDM, NR, SBR

HOFMANN, J. *Vliv přídavku EPDM na ozonuvzdornost SBR/NR směsí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

*Děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za ochotu, cenné rady a čas věnovaný při konzultacích diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Jiřímu Laukovi za pomoc při vyhodnocování dat a společnosti GUMOTEX za poskytnuté prostředky a prostory. Velké poděkování patří mé rodině, která mě po celou dobu mého studia podporovala.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
2.1	Základní informace	8
2.2	Proces výroby pryže	9
2.2.1	Získávání monomeru a polymerace	9
2.2.2	Mechanická homogenizace kaučukové směsi	10
2.2.3	Zpracování kaučukové směsi	11
2.2.4	Vulkanizace	11
2.3	Přísady používané pro kaučukové směsi	13
2.3.1	Zpracovatelské přísady	13
2.3.2	Antidegradanty	14
2.3.3	Síťovací prostředky	15
2.3.4	Přísady ovlivňující další fyzikální vlastnosti	16
2.4	Komerčně používané kaučuky	16
2.4.1	Isoprenový kaučuk	16
2.4.2	Butadien-styrenový kaučuk	17
2.4.3	Ethylen-propylenové kaučuky	18
2.5	Směsi kaučuků	19
2.6	Ozonuvzdornost	20
2.6.1	Ozon	20
2.6.2	Ozonolýza	21
2.6.3	Ozone cracking	22
2.6.4	Vliv antiozonantů	23
2.7	Cíl práce	25
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>26</b>
3.1	Materiály	26
3.2	Použité přístroje	26
3.3	Použité metody	27
3.3.1	Příprava a zpracování kaučukových směsí	27
3.3.2	Plasticita – Mooney	27
3.3.3	Tahová zkouška	28
3.3.4	Tvrlost	30

3.3.5	Hustota .....	31
3.3.6	MDR.....	31
3.3.7	Oxidační stárnutí .....	33
3.3.8	Oděr.....	34
3.3.9	Ozonuvzdornost .....	34
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>37</b>
4.1	Plasticita – Mooney .....	37
4.2	Tahová zkouška a oxidační stárnutí.....	38
4.3	Tvrdost.....	40
4.4	Hustota.....	40
4.5	MDR .....	41
4.6	Oděr .....	43
4.7	Ozonuvzdornost.....	43
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>ZDROJE.....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>51</b>

# 1 ÚVOD

První zmínky o existenci (přírodního) kaučuku začínají od objevení Ameriky Kryštofem Kolumbem roku 1492, kdy byli spatřeni domorodci hrající si s kuličkou kaučuku. Onen materiál byl získáván extrakcí z latexu, koloidní disperze *cis*-1,4-polyisoprenu ve vodném médiu (séru), jež je produkovan tropickým stromem kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*). Výrobky z přírodního kaučuku byly na začátku 19. století lepkavé za horkých dní a velmi tuhé v zimě, což omezovalo použitelnost tohoto materiálu. Malou mechanickou stálost při rozdílných teplotách vyřešil Charles Goodyear roku 1839 vulkanizací sírou a teplem, při níž materiál zesíl'oval. Nadále již nebyl lepkavý a získal lepší mechanické vlastnosti. Vulkanizací kaučuku vznikla pryž. Touto úpravou se rozrostly možnosti uplatnění přírodního kaučuku, což vedlo k větší produkci a poptávce po nových materiálech tohoto typu.

Výsledkem lidské vynalézavosti je obrovské množství syntetických kaučuků rozmanitých chemických struktur, jež mají odlišné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti, podle nichž lze navrhovat jejich aplikace. Specifické vlastnosti se upravují paletou různých aditiv, která jsou během procesu výroby do materiálu přidávána v pořadí dle receptury a v předepsaných poměrech. Aditiva upravují jak mechanické vlastnosti, chemickou a tepelnou odolnost, tak i stabilitu produktu (např. saze se přidávají do kaučukových směsí hlavně pro zlepšení mechanických vlastností, ale kladně ovlivňují také jejich stabilitu v přítomnosti UV záření). Často se uplatňuje kombinace odlišných kaučukových směsí, čímž může být dosaženo posílení konkrétních parametrů výrobků nebo též snížení výrobních nákladů.

V dnešní době je kladen velký důraz nejen na mechanické vlastnosti a cenovou dostupnost, ale také na zdravotní a ekologickou nezávadnost produktů, které musí splňovat přísná kritéria a nesmí překračovat limity obsahu nežádoucích látek, jež by se mohly postupem času uvolnit.

Literární rešerše poskytuje základní přehled elastomerů, jejich výrobu, vlastnosti, možnosti aplikace a problematiku zpracování. Důraz je kladen zejména na NR (přírodní kaučuk), SBR (styren-butadienový kaučuk) a EPDM (ethylen-propylen-dienový terpolymer). Následující část se věnuje aditivům přidávaných do kaučukových směsí a jejich vlivu na konečné vlastnosti produktu. Konec rešerše je věnován problematice ozonuvzdornosti, kterou se zabývá také experimentální část.

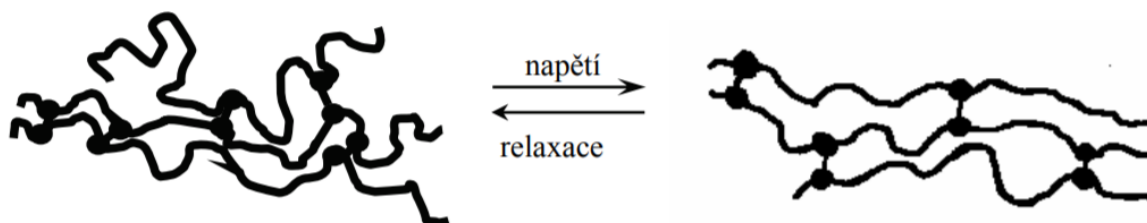


## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Základní informace

Polymery jsou makromolekulární látky, jejichž molekuly se vyznačují mnohonásobně se opakujícími stavebními jednotkami – mery. Lze je dělit na dvě základní skupiny – elastomery a plastomery. Plastomery jsou polymery, jejichž deformace během působení napětí je nevratná (plastická). Když napětí přestane působit, již se nevrátí do původní polohy. Pro elastomery je charakteristické, že po ukončení působení malého napětí opět nabývají počátečního tvaru. Kaučuky se řadí mezi elastomery a disponují výše popsanou vlastností, která se nazývá kaučukovitá elasticita.

Kaučukovitou elasticitou se vyznačují amorfnní polymery, jež mají dostatečně vysokou molekulovou hmotnost při teplotách nad jejich  $T_g$  (teplotou skelného přechodu). Aby se při aplikaci napětí na polymer zamezilo částečné plastické deformaci materiálu, musí být makromolekuly na některých místech vzájemně propojeny chemickou vazbou – musí být zesítěny. Délky úseků makromolekul mezi místy zesíťení musí být dostatečně dlouhé, aby segmenty mohly zaujmout tvar statistických klubek. Při jejich deformaci vlivem působícího napětí se všechna vnější práce přemění v teplo. Uvolní-li se napětí, je tepelný pohyb segmentů hnací silou pro návrat do jejich nejpravděpodobnější konformace (viz **Obr. 1**). Kaučuková elasticita elastomerů je založena na volnosti pohybu jednotlivých segmentů makromolekuly a je tudíž ovlivňována veškerými efekty, jež tomuto pohybu zabraňují (např. objemné substituenty, konstituční jednotky ztužující řetězce nebo silné mezimolekulární interakce) [1].



*Obr. 1: Schematické znázornění principu kaučukovité elasticity [1]*

Kaučuky jsou hlavní komponentou gumárenských směsí. Pro každé typy kaučuků existuje množství druhů, jejichž charakteristické vlastnosti se poněkud liší. Četné informace o kaučucích a jejich vlastnostech bývají poskytovány dodavatelem [2].

Předpoklady pro dosažení dobrých vlastností technicky použitelných kaučuků jsou: vysoká relativní molekulová hmotnost, amorfnní struktura v nedeformovaném stavu za normální teploty, nízká teplota skelného přechodu (pod  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a schopnost řídkého zesíťování hlavními nebo vedlejšími valencemi [3].

Kaučuky je možné rozdělit podle hlavních oblastí jejich aplikace na kaučuky pro všeobecné použití a na kaučuky speciální, které jsou buď olejivzdorné nebo tepluvzdorné. Z kaučuků pro všeobecné použití se dá vyrábět většina běžných pryžových výrobků, od různých dílů technické pryže, přes spotřební zboží až po pneumatiky, hadice a dopravní pásy. Hlavními představiteli jsou polymery a kopolymery isoprenu, butadienu, butylkaučuku, SBR a EPDM. Přehled základních typů kaučuků a jejich relativní celosvětové spotřeby udává **Tab. 1**. Vzhledem ke svému téměř nepolárnímú charakteru se rozpouštějí v alifatických a aromatických uhlovodících

(např. v benzínu, benzenu, toluenu) a chlorovaných rozpouštědlech (např. trichlorethylenu nebo tetrachlormethanu). Vulkanizáty v těchto rozpouštědlech pouze botnají [4].

Volba kaučuku pro konkrétní použití je prováděna na základě jeho vlastností a ceny. Informace o vlastnostech bývají obvykle udávány pro vulkanizované směsi a některé lze ovlivnit aditivami [2].

Tab. 1: Zkratky a relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků [4]

Zkratka	Název	Spotřeba [%]	Určení
NR	přírodní kaučuk	32	pro všeobecné použití
IR	isoprenový kaučuk	3	
SBR	butadien-styrenový kaučuk	37	
BR	butadienový kaučuk	10	
EPM	ethylen-propylenový kaučuk	2	
EPDM	ethylen-propylen-dienový kaučuk	5	
IIR	butylkaučuk	3	olejivzdorné
CR	chloroprenový kaučuk	3	
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk	3	
ACM	akrylátový kaučuk	0,5	
OT	polysulfidový kaučuk	0,1	tepluvzdorné
MQ	silikonový kaučuk	0,1	
FPM	fluorouhlíkový kaučuk	0,1	

## 2.2 Proces výroby pryže

Tímto procesem se rozumí celý postup, kdy je z monomeru vytvořen polymer (v případě NR získáváme již polymer), jenž je následně mechanicky zpracován a jsou do něj přidána aditiva včetně vulkanizačního činidla (většinou síra). Polotovár (kaučuková směs) je poté upraven do požadovaného tvaru a zvulkanizován. Vulkanizací kaučuku vzniká pryž.

### 2.2.1 Získávání monomeru a polymerace

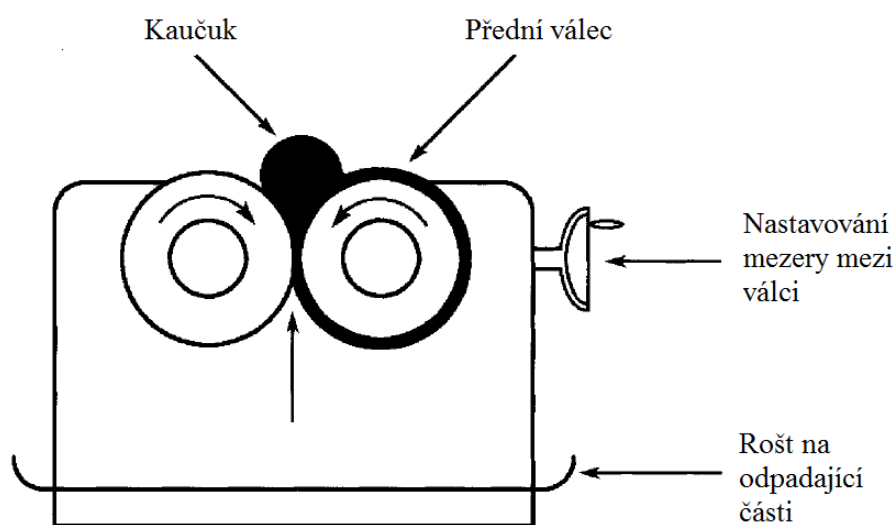
Prekurzory pro výrobu monomerů jsou syntetizovány z látek získaných zejména z ropy, uhlí a zemního plynu. Typy prekurzorů pro výrobu monomerů a samotný proces polymerace výrazně ovlivňují cenu polymeru. Nejjednodušší typy kaučuků bývají zpravidla levnější, tudíž i hojněji používané.

Polymerace mohou být prováděny různými způsoby. BR je často vyráběn roztokovou polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových (ZN) katalyzátorů. SBR je obvykle produkován emulzní kopolymerací butadienu se styrenem. Isoprenový kaučuk je získáván přímo extrakcí ze stromu a následným vysrážením nebo roztokovou polymerací isoprenu [3].

### 2.2.2 Mechanická homogenizace kaučukové směsi

Při výrobě kaučukových směsí je potřeba vpracovat přísady ve formě prášku, kapalin, pelet a granulí do surového kaučuku. Všechny potřebné přísady jsou pečlivě naváženy tak, aby navážka odpovídala váze výsledné směsi a také poměru ingrediencí podle výrobní receptury. Mísení komponent se provádí strojově a mělo by poskytovat co nejlépe zhomogenizované, pevné směsi. Během tohoto zpracování je často redukována elasticita kaučuku z důvodu lepší zpracovatelnosti. K navýšení elasticity poté dochází až při vulkanizaci [5].

Mísení se provádí válcováním nebo ve vnitřních mixovacích zařízeních (extrudéry, hnětáky). Schéma zařízení na zpracování kaučukové směsi znázorňuje **Obr. 2**. Dva horizontálně umístěné duté válce rotují proti sobě. Velikost mezery mezi válci je nastavitelná a může se měnit typicky mezi 0,25 až 2 cm [5].



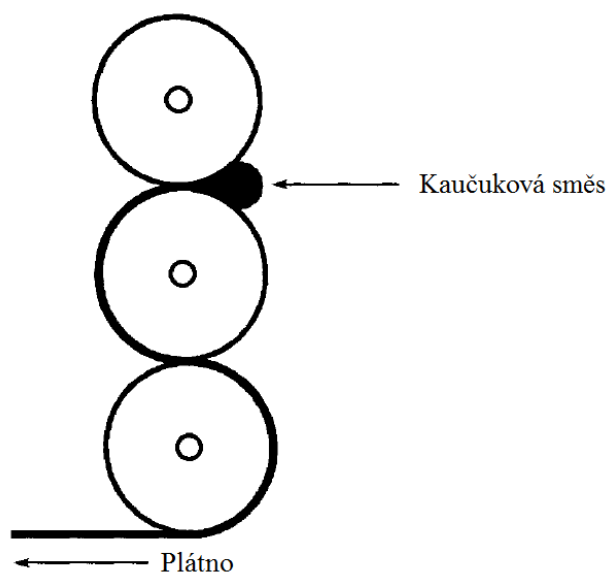
Obr. 2: Schéma dvouválcového zařízení na zpracování kaučukové směsi [5]

Surový kaučuk je umístěn mezi rotující válce, kde se ohýbá a vytváří souvislou vrstvu kolem jednoho válce. Rychlosti rotace válců bývají často odlišné. Poměr rychlostí je nazýván frikčním. Díky němu dochází na povrchu materiálu ke smykovému napětí, jež umožňuje lepší homogenizaci směsi a zabraňuje jejímu odlepení od válce. Běžná hodnota frikčního poměru je 1,25:1. Prášky, kapaliny a jiná aditiva jsou poté přidávány doporučeným způsobem. Při tření vzniká teplo, které je nutné odvádět. K tomuto účelu slouží voda proudící skrze vnitřní stěny válců. Síťovací činidla (obvykle síra) a akcelerátory se přidávají až nakonec. Někdy směs dosáhne vyšší teploty, jež by zapříčinila předčasné síťování. V takovém případě je nutné ji z válce sundat a nechat vychladnout. Takováto směs se označuje jako „masterbatch“ - dle normy ASTM D 1566 „homogenní směs kaučuku a jednoho nebo více materiálů známých rozměrů pro použití jako surový materiál na přípravu finálních směsí“. Po vychladnutí je možné směs opět vložit do míchacího zařízení a přidat síťovadla a urychlovače [5][6].

Kvalitu homogenizace ovlivňuje hned několik faktorů. Záleží na velikosti homogenizačního zařízení – čím menší, tím bývá lepší homogenizace, ale také vzrostou náklady na produkci materiálu. Počet oběhů materiálu, rychlost, doba strávená na válcích a nastavená mezera mezi válci představují další důležité parametry. Významný podíl na homogenizaci mají také zkušenosti obsluhy – rovnoměrné rozsypání aditiv, řezání a překládání směsi během mísení.

### 2.2.3 Zpracování kaučukové směsi

Po přidání přísad a homogenizaci směsi je nutné dát výrobku požadovaný tvar. K tomuto účelu slouží množství sofistikovaných metod. Kalandrování je technika užívaná pro vytváření fólií na střechy a do cisteren, hadic a rozměrově přesně definovaného souvislého plátna. Také se využívá k aplikování kaučukové směsi na textilie. Tříválcový kalandr (viz **Obr. 3**) má prostřední válec pevně fixovaný, válce nad a pod ním jsou vertikálně pohyblivé – zajišťují požadovanou tloušťku plátna. Pro docílení vyhovující kvality produktu je nutná kontrola teploty. Pokud by byla kaučuková směs dávkována do mezery mezi válce bez předehtání, na kalandru by se ohřívala nerovnoměrně, což by vedlo k různým teplotám (tudíž i jiné viskozitě). Tloušťka a kvalita plátna by nebyly homogenní a výrobek by neměl vyhovující parametry [5].



Obr. 3: Schéma tříválcového kalandru [5]

Vstřikování je další hojně využívanou metodou. Během vstřikování dochází k natlačení tekuté kaučukové směsi do předehtané kovové formy, kde produkt nabývá konečného tvaru, jenž je stabilizován vulkanizací. Tímto způsobem je možné vyrábět jeden nebo i několik výrobků naráz. Pro uzavření formy je potřeba docílit vysokých tlaků, kterým musí být přizpůsobena forma. Netěsnosti ve formě mohou vést k nekvalitnímu výrobku. Během zahřívání dochází k expanzi materiálu, proto se při navrhování formy předem počítá s následným smrštěním po ochlazení a forma bývá větší zhruba o 1,5 % (záleží na použitém materiálu) [5].

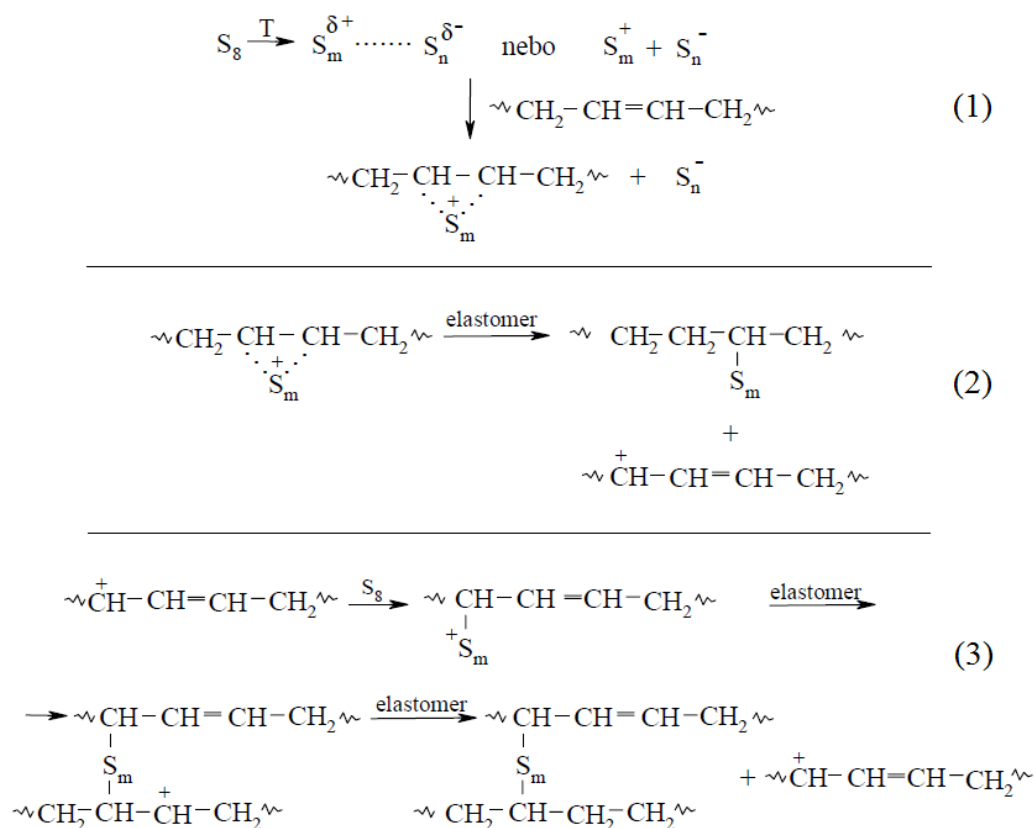
### 2.2.4 Vulkanizace

Po aditivaci, homogenizaci kaučukové směsi a tváření následuje další krok. Polymery a kopolymery dienu jsou před vulkanizací měkké, elastické materiály, které jsou vzhledem ke svému vysokému obsahu dvojných vazeb málo odolné účinkům světla, kyslíku, ozonu a tepla. Typické vlastnosti kaučuku, jako jsou pevnost v tahu, schopnost protažení a návratu do původního tvaru po skončení působení deformační síly, odolnost proti stárnutí a oděru, získávají teprve vhodným zpracováním – vulkanizací [3][7].

Vulkanizací vzniká řídké zesílení, které zabraňuje neomezenému toku celých makromolekul vůči sobě. Vulkanizací kaučuku vlivem vulkanizačních činidel vzniká pryž. Tímto procesem se značně mění jeho proporce. Zlepšují se mechanické vlastnosti, tvrdost a modul pružnosti.

Snižuje se tažnost a trvalá deformace. Materiál se stává nerozpustným – v rozpouštědlech pouze botná. Pro hodnocení stupně vulkanizace a pro charakterizaci hustoty zesílení slouží stanovení rovnovážných objemů botnání vulkanizátů. Za optimální vulkanizaci se považuje taková, při níž jsou nejžádanější vlastnosti pro určitý výrobek v rovnováze. Podle stupně vulkanizace se pryž dělí na měkkou, polotvrdou a tvrdou [3].

Nejběžnějším a nejvýznamnějším způsobem síťování kaučuků je vulkanizace sírou při teplotách 140 až 160 °C. Předpokladem jejího použití je přítomnost dvojných vazeb v makromolekulách elastomeru. Působením síry na nenasycený elastomer vznikají mezi makromolekulami sirné můstky (mechanismus vulkanizace viz **Obr. 4**). Předpokládá se, že reakce probíhá iontovým mechanismem a primárně vzniká sulfoniový iont (1). Ten reaguje s makromolekulou elastomeru za vzniku karbokationtu (2), jenž se účastní síťovací reakce. Po reakci karbokationtu se sírou dochází k adici reakčního produktu na dvojnou vazbu další molekuly elastomeru (3) [1][3][5].



Obr. 4: Mechanismus vulkanizace [1]

Vulkanizace samotnou sírou za tepla je pomalá, málo účinná a vlastnosti vulkanizátu nejsou plně vyhovující. Mnohem rychleji a s výrazně menší spotřebou síry probíhá vulkanizace v přítomnosti organických urychlovačů. Maximální efektivity se dosahuje při kombinaci urychlovače s aktivátory, kterými jsou oxidy kovů a mastné kyseliny. Nejobvyklejšími urychlovači jsou ZnO a kyselina stearová. Sirné můstky jsou v tomto složení tvořeny v průměru 1,6 atomy síry. Frekvence můstků na sousedních atomech uhlíku je velice nízká, stejně jako podíl cyklických sulfidických jednotek [1][3].

Další možností síťování je pomocí donorů síry (organické disulfidy a polysulfidy), jež na kaučuk působí podobně jako elementární síra, nebo reaktoplastickými pryskyřicemi (např. fenolformaldehydová), jimiž se vulkanizují butylkaučukové směsi určené pro výrobu tepluvzdorné pryže [4].

Ačkoliv peroxidy jsou schopny síťovat také nenasycené kaučuky, začaly se jako vulkanizační činidla prakticky používat teprve k vulkanizaci nasycených kaučuků, které není možné vulkanizovat sírou. V gumárenském průmyslu se používají zejména dikumylperoxid a dibenzoylperoxid z důvodu jejich příznivé ceny. Symetrické molekuly těchto organických peroxidů se rozpadají na dobře definované radikály. Nevýhodou je charakteristický nepříjemný zápach peroxidů v produktech. Takto síťovány jsou zejména ethylen-propylenové a silikonové kaučuky [4][8].

### **2.3 Přířady používané pro kaučukové směsi**

Aditivace kaučuku představuje důležitou součást výroby pryže, jež podstatně ovlivňuje vlastnosti produktu. Přířady jsou ve formě dobře definovaných sloučenin nebo směsí a mohou být vyrobeny přímo na zakázku pro specifické technické požadavky. Spektrum jejich funkcí je velmi široké a pokrývá všechna odvětví výroby pryže. Aditiva se dělí dle oblasti jejich účinku na zpracovatelské přířady, antidegradanty, síťovací prostředky, přířady ovlivňující další fyzikální vlastnosti a zvláštní přířady [9][4].

V gumárenském průmyslu se při skládání gumárenské směsi používá zkratka phr (parts per hundred rubber), jež vyjadřuje množství nekaučukových látek v dílech ku stu dílům surového kaučuku. Díly mohou zastupovat jakoukoliv jednotku hmotnosti. Tento systém navažování je v průmyslu preferován před procentuálním z důvodu jeho jednoduchosti.

#### **2.3.1 Zpracovatelské přířady**

Zpracovatelské přířady jsou jakékoliv materiály použité v relativně malých dávkách, které zlepšují procesní charakteristiky kaučukové směsi, aniž by znatelně ovlivnily její fyzikální vlastnosti [9].

*Plastifikační činidla* jsou přířady usnadňující první operaci zpracování kaučuku (tzv. plastifikaci), tj. úpravu kaučuku intenzivním hnětením. Plastifikační činidla zvyšují účinnost a rychlost plastifikace, protože usnadňují štěpení makromolekul kaučuku, způsobené hnětením, stabilizací přechodně vzniklých radikálů. Plastifikátory mohou snižovat  $T_g$  a modul pružnosti. Zvyšují tak flexibilitu za studena. Snižují pevnost v tahu a zároveň zvyšují tažnost. Speciální plastifikátory mohou zlepšovat retardaci hoření nebo antistatické vlastnosti. Jejich změkčující účinek vede k efektivnějšímu zpracování díky lepšímu rozptýlení plniva, nižším zpracovatelským teplotám a vhodnějším tokovým vlastnostem. Kompatibilita plastifikátoru s elastomerem má zásadní vliv na jeho efektivitu a závisí zejména na polaritách obou komponent, které by ideálně měly být co nejbližší. Jako plastifikátory slouží zvláště minerální oleje, alifatické diestery a alkoxymonoestery [4][9].

*Maziva* občas nejen ulehčují zpracovatelský proces, ale zlepšují také mnohé vlastnosti výrobku (např. vzhled výrobku, tepelnou a světelnou stabilitu, odolnost vůči povětrnosti). Dle účinku se maziva dělí do dvou základních skupin: (1) Maziva s vnějším účinkem jsou látky méně rozpustné v polymeru, a tak vystupují na jeho povrch a vytvářejí na něm vrstvu, jež usnadní

oddělení výrobku od pracovního povrchu zpracovatelského zařízení a (2) maziva s vnitřním účinkem, jež jsou dobře rozpustná v polymeru, tudíž snižují viskozitu jeho taveniny, a navíc do určité míry zmenšují množství tepla vznikajícího třením při zpracování polymerní směsi. Většina lubrikantů funguje jako vnější i vnitřní maziva. Mezi používané lubrikanty patří parafíny, parafínové oleje, mastné kyseliny a jejich deriváty, vosky a vícesytné alkoholy [4][9].

*Změkčovadla* jsou málo těkavé organické látky, jež dávají polymerům ohebnost, tvárnost, vláčnost, snižují jejich  $T_g$  a viskozitu taveniny. Princip jejich působení na polymer je zvyšování vnitřní pohyblivosti makromolekulárních řetězců, která je dána jejich ohebností a působením mezimolekulárních sil. Velikost těchto sil klesá s druhou mocninou střední molekulové vzdálenosti. Změkčovadla pronikají mezi makromolekuly a zvětšují tuto vzdálenost – rozpouštějí polymer. Rozpustnost závisí na polaritě rozpouštědla a rozpouštěné látky. Zjednodušeně lze říci, že polární látky (estery dikarboxylových kyselin – ftalové, adipové; stearové a vyšších alkoholů) mohou být změkčovadly pro polární kaučuky a nepolární látky (olejovité produkty rafinace ropy, uhelné dehty) změkčovadly kaučuků nepolárních. Změkčovadla se uplatňují zejména při zpracování kaučukové směsi. Po smísení s kaučukem usnadňují jeho další zpracování (míchání, válcování, vytlačování). Umožňují míchání směsí s vysokým obsahem plniv. Také mohou zlepšovat některé speciální vlastnosti pryže (např. přilnavost běhounů pneumatiky k vozovce) [4].

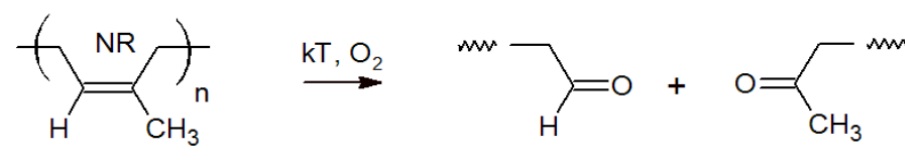
### 2.3.2 Antidegradanty

Na většině elastomerů probíhají znatelné změny během expozice v teple, na slunečním záření a v přítomnosti atomárního kyslíku nebo ozonu. Tyto změny mají neblahý efekt na vlastnosti a životnost produktu. Zlepšení odolnosti vůči vnějším vlivům lze docílit antidegradanty (světelnými stabilizátory, antioxidanty a antiozonanty) [4][10].

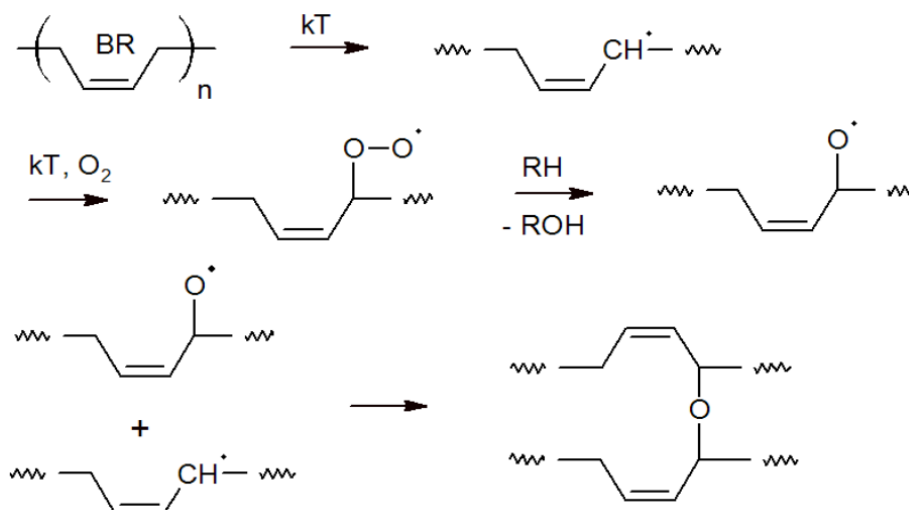
*Světelné stabilizátory* absorbují ultrafialové záření (část světelného spektra s nejvyšší energií) a nepropouštějí je dál do výrobku. Ultrafialové záření je jimi převáděno na vyšší vlnové délky (záření s nižší energií). Při absorpci by se neměly nevratně přeměňovat. Mezi nimi, polymerem a ostatními přísadami nesmí docházet k žádné chemické reakci. Látky používané jako světelné stabilizátory jsou bezbarvé a lze je dělit na deriváty benzofenonu, deriváty kyseliny salicylové, deriváty benzotriazolu a stericky stíněné aminy – HALS (hindered amine light stabilizers). Světelné stabilizační účinky vykazují také některé pigmenty (oxid titaničitý, oxid zinečnatý, aktivní saze) [4].

*Antioxidanty* zabraňují tepelně-oxidačnímu stárnutí, které probíhá u polymerů za zvýšené teploty působením vzdušného kyslíku. K oxidaci jsou náchylné zejména polymery s násobnými vazbami, na jejichž sousedících uhlících vznikají v přítomnosti kyslíku hydroperoxidové skupiny -O-O-H (**Obr. 5**). Ty se poté snadno štěpí na radikály, jež začínají řetězovou oxidační reakci vedoucí k degradaci polymeru. Ochrana polymerů proti stárnutí spočívá zejména v zabránění řetězovému průběhu oxidace, která má v nechráněném polymeru autokatalytický průběh. V závislosti na mikrostruktuře elastomeru způsobí oxidační stárnutí tvrdnutí nebo měknutí materiálu (např. BR obvykle podléhá oxidačnímu tvrdnutí, oproti tomu IR měkne). Tvrdnutí nastává častěji, jelikož volné radikály vzniklé při termooxidaci vytvářejí spojení mezi makromolekulami – síťují materiál, což značně ovlivňuje flexibilitu pryže. Mezi antioxidanty patří různě substituované fenoly a kresoly (např. 2,6-di-*terc*-butyl-*p*-kresol) [4][10].

#### Oxidační měknutí - štěpení řetězce



#### Oxidační tvrdnutí - síťování



Obr. 5: Termooxidace u přírodního a butadienového kaučuku [10]

Antiozonanty – jejich vliv je důkladněji popsán v kapitole 2.6.

### 2.3.3 Síťovací prostředky

K této skupině látek patří aditiva, která svým chováním zapříčiňují vznik příčných vazeb mezi makromolekulami a ovlivňují rychlost a kvalitu zesíťování. Samotná vulkanizační činidla a proces vulkanizace byl již probrán v kapitole 2.2.4. Mezi další síťovací prostředky patří aktivátory a urychlovače.

*Aktivátory* síťování aktivují síťovací reakci – snižují její aktivační energii, což se projevuje menší závislosti reakce na teplotě. Nižší teplota lépe svědčí ostatním aditivům v kaučukové směsi a zmenšuje náklady na výrobu. Aktivátory značně zvětšují účinnost síťování. V jejich přítomnosti vznikne z určitého látkového množství vulkanizačního činidla hustší síť příčných vazeb než v jejich nepřítomnosti. Typický aktivátor používaný při vulkanizaci přírodního kaučuku sírou je oxid zinečnatý. ZnO je nutné aplikovat v přítomnosti dostatečného množství mastných kyselin (kyselina stearová) nebo kyseliny laurové, která jej převádí na formu rozpustnou v kaučuku. Tato rozpustná forma umožňuje vznik komplexu zinku s akcelerátorem [4][11].

*Urychlovače* zkracují dobu vulkanizace zvyšováním její rychlosti, čímž výrazně snižují množství použitého síťovadla. Rozdělují se dle urychlovacího účinku na pomalé (guanidiny), rychlé (thiazoly a sulfonamidy), velmi rychlé (thiuramsulfidy) a ultrarychlé (dithiokarbamáty, xantháty). Liší se zejména v doporučených teplotách (pro ultrarychlé nejnižší) a množství použitého síťovadla (pro pomalé nejvyšší) [4][5].



### 2.3.4 Přířady ovlivňující další fyzikální vlastnosti

*Plniva* jsou velice důležité přísady, jež výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti produktu, a to zejména pevnost, odolnost vůči oděru a botnění, houževnatost a tuhost. S jejich přidáním se zlepšuje také odolnost vůči teple, ohni a stárnutí. Na druhou stranu ve většině případů zhoršují zpracovatelnost kaučukových směsí. Značně ovlivňují vzhled výrobku (zbarvení, lesk) a snižují jejich cenu. Gumárenská plniva lze rozdělit podle barvy na saze a světlá plniva. Vliv různých plniv na vlastnosti pryže se velmi liší podle typu plniva (aktivní, poloaktivní, neaktivní). Nejběžnějším typem gumárenských plniv jsou saze. Ty vznikají nedokonalým hořením organických látek. Při interakci sazí a polymeru dochází ke tvorbě málo pohyblivé vrstvy obklopující saze, což vede k omezení pohybů makromolekulárních řetězců v okolí tohoto rozhraní. Vlastnosti produktu lze poměrně snadno měnit velikostí sazí, jejich strukturou a množstvím. S klesající velikostí sazí (navyšování specifického povrchu) roste pevnost materiálu v tahu. Mezi používaná světlá plniva patří oxid křemičitý, který zlepšuje odolnost proti přetržení po zavedení defektu na vzorek (tear strength) a vykazuje lepší odolnost vůči tepelnému stárnutí. Nevýhodou oproti sazím je omezená variabilita ovlivňování vlastností produktu [4][5][7][12].

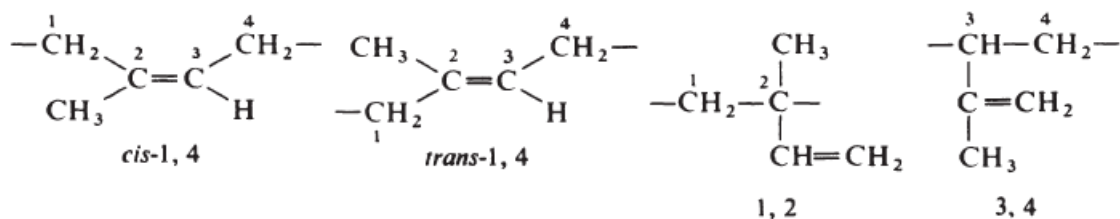
*Pigmenty* jsou barevné částice nerozpustné v polymerech, jež zajišťují obarvení výrobku daným barevným odstínem. Dělí se na organické, anorganické a práškové kovy. Anorganické pigmenty jsou levné, teplotně stálé a nachází své uplatnění zejména u technické pryže. Nejčastěji používanými anorganickými pigmenty jsou titanová běloba (oxid titaničitý) a zinková běloba (oxid zinečnatý). Hlavní skupinou organických pigmentů používaných na obarvování kaučukových směsí jsou azobarviva. Výběr vhodného pigmentu závisí na barevném odstínu, ceně, snadnosti rozptýlení do kaučukové směsi a barevné homogenitě. Barva výrobku a její kvalita je důležitým faktorem ovlivňujícím zejména rozhodování zákazníka při výběru produktu. Vlastnosti výrobku by měly být pigmenty ovlivněny co nejméně [4][7].

## 2.4 Komerčně používané kaučuky

### 2.4.1 Isoprenový kaučuk

Přírodní kaučuk (NR) je téměř stoprocentní *cis*-1,4-polyisopren. Je získáván extrakcí jeho koloidní směsi (latexu) z kaučukovníku brazilského a následnou koagulací kyselinou mravenčí nebo octovou. Koagulát je vymačkán mezi dvěma válci z důvodu odstranění přebytečné vody a vysušen. Velká část celkového objemu produkovaného přírodního kaučuku má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti velkou viskozitu. Před dalším zpracováním je nutné tento problém vyřešit mechanickou úpravou (plastifikací), kdy dochází ke zkracování polymerních řetězců, a tím ke snižování viskozity. Po plastifikaci mají směsi NR zpravidla dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, vhodnou konfekční lepivost. Lepivost a pevnost jsou velice důležité při výrobě kompozitů, ve kterých jednotlivé vrstvy musí být spojeny dohromady [2][13].

Syntetický isoprenový kaučuk (IR) je vyráběn koordinační polymerací na ZN katalyzátorech. V řetězcích se vyskytují následující strukturní jednotky (viz **Obr. 6**). Distribuce molekulových hmotností je mnohem užší než u NR, tudíž před dalším zpracováním odpadá potřeba plastifikace [2][4].

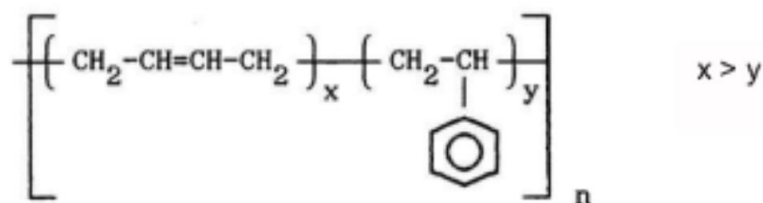


Obr. 6: Strukturní jednotky vyskytující se v řetězci polyisoprenu [7]

Oba typy mají podobné mechanické vlastnosti. Vulkanizáty NR mají vysokou mechanickou pevnost, vysokou elasticitu a dobrou odolnost vůči oděru. Vykazují výborné dynamické vlastnosti při opakovaných deformacích, čehož se využívá v pneumatikách, pružinách a vibračních uloženích. NR je schopný krystalizovat při napětí, tudíž dosahuje vysokých pevností. Je málo odolný vůči ultrafialovému záření, ozonu a zvýšené teplotě. Vulkanizát umožňuje dlouhodobé používání v teplotním rozmezí  $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Má velmi dobré elektroizolační vlastnosti. Je odolný vůči zředěným zásadám a zředěným kyselinám bez oxidačních účinků. Má odolnost proti polárním rozpouštědlům. V nepolárních rozpouštědlech botná (zesítnění neumožňuje rozpuštění vulkanizátu). Má nízkou olejivzdornost a odolnost proti stárnutí. Jeho vlastnosti lze výrazně zlepšit vhodnými aditivy [2][13].

#### 2.4.2 Butadien-styrenový kaučuk

Butadien-styrenové termoplastické kaučuky (viz **Obr. 7**) se nejčastěji vyrábějí emulzní radikálovou kopolymerací butadienu se styrenem. Velkou výhodou oproti NR je lepší dostupnost monomerů, které se vyrábějí zejména z ropy. Tvoří více než třetinu celosvětové spotřeby kaučuků [4].



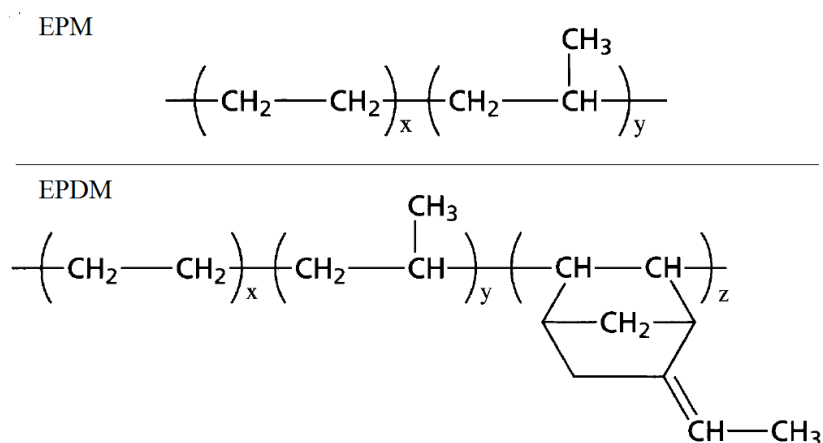
Obr. 7: Znázornění kopolymeru SBR [4]

Vlastnosti SBR závisí na poměru polystyrenu a butadienu. Z chemického hlediska, odolnosti proti rozpouštědlům a povětrnosti jsou srovnatelné s NR. Horní hranice teplotní odolnosti je u SBR o něco vyšší. Velkou výhodou je nízká cena surového kaučuku, která je podobná jako u NR. Důležitou charakteristikou SBR je jeho teplota skelného přechodu, která definuje minimální teplotu, nad níž mají kaučuky ještě kaučukovitě-elastické vlastnosti, kdežto pod  $T_g$  je kaučuk křehký. Hodnota  $T_g$  je hlavním určujícím faktorem oděru a opotřebení pneumatik. Má velký vliv také na přilnavost a valivý odpor pneumatik, což ovlivňuje spotřebu vozidla. Je ji možné měřit pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [7].

Asi 75 % celkové světové produkce SBR se spotřebuje na výrobu pneumatik. Ve velké míře se používá také při výrobě obuvi, technické pryže, sportovních potřeb, elektroizolačních výrobků a pro polymerní směsi (k modifikaci plastů) [3][7].

### 2.4.3 Ethylen-propylenové kaučuky

EPM a EPDM (viz. **Obr. 8**) jsou amorfnní kopolymery, které se připravují roztokovou kopolymerací ethylenu a propylenu (v případě EPDM ještě nekonjugovaný dien) v přítomnosti ZN katalyzátorů. Jejich hlavní řetězce makromolekul jsou zcela nasycené, a tudíž dobře odolné vůči degradaci. EPM není možné vulkanizovat sírou, jelikož neobsahuje dvojné vazby. Zesíťení se docílí pomocí peroxidů, které po rozpadu na radikály odtrhnou přednostně nejslaběji vázaný vodík (na terciálním atomu uhlíku). Održením vodíku vzniknou makroradikály, jejichž spojením materiál zesítuje. V EPDM se nachází dvojné vazby v postranních substituentech, proto je možné jej vulkanizovat sírou. Další možností síťování EPDM je peroxidy nebo pryskyřicemi. Vulkanizáty zesíťené peroxidy mají lepší stabilitu při vyšších teplotách. U síry zase mívají lepší mechanické vlastnosti [8][14].



Obr. 8: Struktura EPM a EPDM [2]

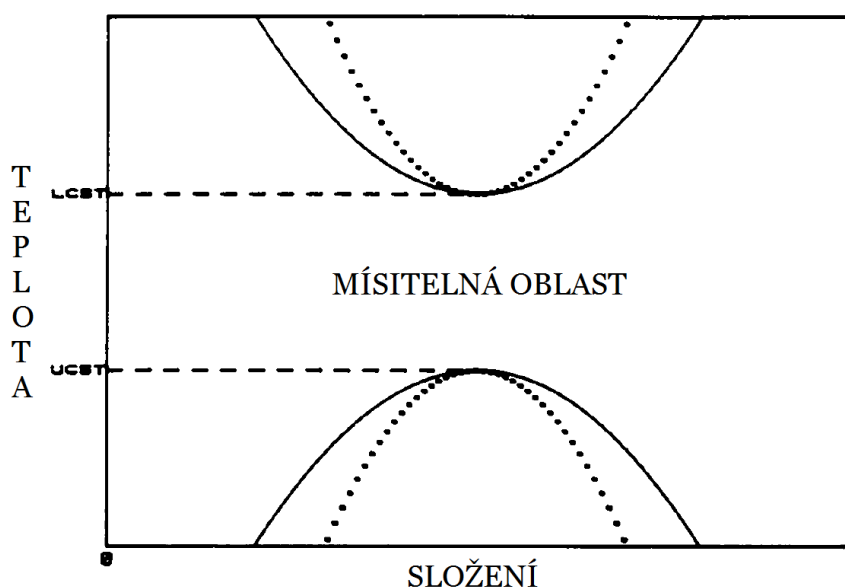
Kopolymerací je omezena krystalizace polymerních řetězců, a materiál se tak chová jako kaučuk. Vlastnosti ethylen-propylenových kaučuků jsou závislé na molekulární hmotnosti, její distribuci a na poměru ethylen/propylen. Díky nepřítomnosti dvojné vazby na hlavním řetězci mají velice dobrou odolnost vůči ozonu. Dále se vyznačují odolností vůči ultrafialovému záření, vodní páře a zvýšené teplotě. Ethylen-propylenové kaučuky mají perfektní stabilitu proti stárnutí a degradaci, poměrně dobrou schopnost plnění a mechanické vlastnosti podobné SBR. Nevýhodou je menší konfekční lepivost (přilnavost ke kordům) zapříčiněna nepřítomností polárních skupin. Jsou tudíž nevhodné pro výrobu běhounů pneumatik. Mají velmi dobrou odolnost proti kyselinám, alkáliím a alkoholům. Jejich odolnost vůči nepolárním organickým rozpouštědlům, pohonným látkám a olejům je nízká [2][3].

Využití EPDM je zejména ve výrobě střešních membrán a různých těsnění (u oken, dveří od auta), která jsou vystavována venkovním podmínkám. Tento elastomer bývá také používán pro výrobu bočních stěn pneumatik, aby se zlepšila odolnost proti tvorbě prasklin způsobených ozonem. Perfektní elektroizolační vlastnosti, které jsou důsledkem nepolárnosti kaučukového řetězce, dovolují jeho použití jako krytí kabelů s vysokým napětím. Jeho velmi dobrá odolnost vůči absorpci vody kombinovaná s dobrými mechanickými vlastnostmi umožňuje použití k izolaci vodních nádrží. Automobilové aplikace EPDM zahrnují zejména různá těsnění a hadice pro radiátory a topení [2][5].

## 2.5 Směsi kaučuků

Směsi kaučuků se vytvářejí, aby se zkombinovaly jednotlivé vlastnosti, typické pro konkrétní druh, čímž je možné dosáhnout požadovaných parametrů produktu. Dalším důvodem je snížení výrobních nákladů.

Pro výrobu směsí kaučuků a jejich následnou kovulkanizaci je důležitá mísitelnost jednotlivých kaučukových složek, kterou je možné odhadnout na základě jejich parametrů rozpustnosti. Čím menší je rozdíl těchto parametrů jednotlivých komponent směsi, tím lepší je jejich vzájemná mísitelnost. Míšení kaučuků je proces řízený termodynamicky, tudíž je výrazně ovlivněn teplotou, při které k němu dochází [2].



Obr. 9: Fázový diagram směsi kaučuků jako funkce jejich složení při stejné velikosti řetězců molekul znázorňující horní a dolní kritickou teplotu směsi [15].

Na Obr. 9 je fázový diagram znázorňující binodální (plná čára) a spinodální křivky (tečkovaná čára). Binodální křivka je definována ekvivalencí chemických potenciálů a vymezuje oblast mísitelnosti obou složek. Směs uvnitř binody je termodynamicky nestabilní a rozpadá se na dvě koexistující fáze. Složení fází a jejich hmotnostní poměry jsou dány pákovým pravidlem. Vysoká viskozita polymerních směsí obvykle vede k metastabilnímu složení, které je znázorněno spinodou. Zvýšená viskozita rozšiřuje oblast mísitelnosti polymerů [15].

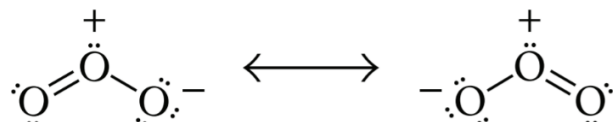
Lepší homogenita směsi může být docílena jak vhodným výběrem složení a struktury obou kaučuků, tak nastavenými parametry míchání. Důležitými parametry míchání jsou teplota, poměry a typy použitých kaučuků, velikost a konstrukce míchacího zařízení, doba homogenizace a zkušenosti obsluhy. K dosažení lepší mísitelnosti by měly mít jednotlivé kaučukovité složky podobné viskozity [2].

## 2.6 Ozonuvzdornost

Ozon atakuje výhradně jenom pryže, u kterých se vyskytuje dvojná vazba v hlavním řetězci. Jde o degradant, jenž má na pryž zásadní účinek. Ačkoliv je za běžných podmínek jeho koncentrace ve vzduchu velice malá (řádově setiny ppm), velice ochotně reaguje s dvojnými vazbami a způsobuje tím narušení makromolekulárních řetězců pryže [4].

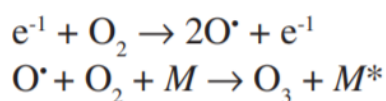
### 2.6.1 Ozon

Ozon ( $O_3$ ) je alotropickou modifikací kyslíku (viz **Obr. 10**). Za běžných podmínek se vyskytuje jako plyn s lehce modrým zbarvením. Jeho pronikavý zápach lze registrovat již při velice nízkých koncentracích kolem 0,01 ppm. Plyný ozon je velmi reaktivní v porovnání s  $O_2$ . 90 % ozonu se nachází ve stratosféře, kde zachycuje velkou část ultrafialového záření, čímž chrání život na Zemi. Může být použit na čištění vody, sterilizaci vzduchu a jídla. Při různých syntézách je často používán jako oxidační činidlo. Má tendenci se vracet do formy molekulárního kyslíku. Průběh reakce ozonu na molekulární kyslík závisí na teplotě, tlaku a koncentraci ozonu. Za běžných teplot probíhá pomalu, ale při zvýšené teplotě může dosáhnout rychlosti až termální exploze [16][17].



Obr. 10: Rezonanční Lewisova struktura molekuly ozonu [17]

Ozon je běžně vyráběn pomocí doutnavého elektrického výboje. Tento proces je založen na vkládání střídavého napětí mezi dvě elektrody a proudícím suchým vzduchem nebo kyslíkem mezi nimi. Ozon vzniká důsledkem rozkladu molekul kyslíku na kyslíkový radikál ( $O\cdot$ ) a následnou reakcí tohoto radikálu s jinou molekulou kyslíku ( $O_2$ ).  $M$  reprezentuje molekulu aktivovaného inertního plynu (obvykle  $N_2$ ), jež slouží k absorpci přebytečné energie získané při formaci ozonu, čímž se excituje na  $M^*$  (viz **Obr. 11**). Zvýšení produktivity procesu lze docílit změnou teploty, kdy s klesající teplotou roste efektivita reakce. Účinnost je možné zvýšit také přítomností inertního plynu v poměru 5 až 8 obj. % [18].



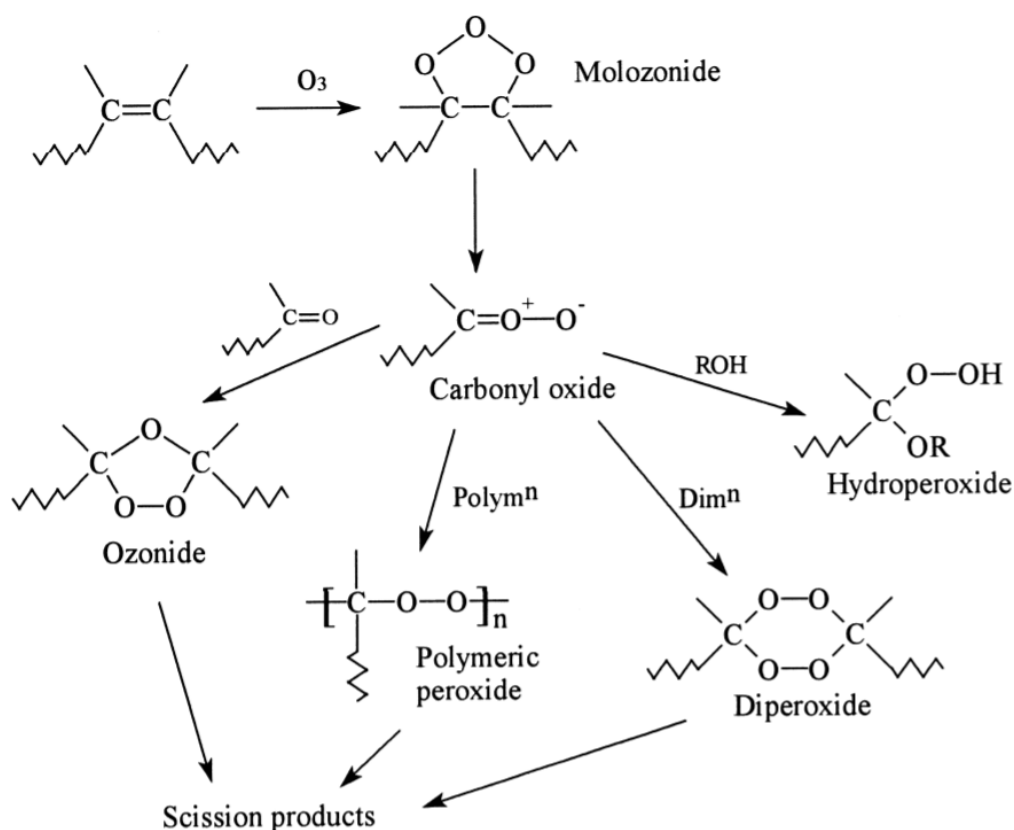
Obr. 11: Vznik ozonu pomocí elektrického výboje [18]

Vzniku ozonu se docílí rovněž fotochemicky. Při ozáření ultrafialovým světlem absorbuje molekula kyslíku elektromagnetickou energii a dojde k jejímu rozdělení na dva radikály kyslíku. Tyto pak reagují se sousedními molekulami kyslíku za tvorby ozonu [18].

Ozon se vytváří také přeměnou produktů spalování fosilních paliv (zejména různé oxidy dusíku) vlivem ultrafialového záření. Zvýšená koncentrace ozonu poblíž zemského povrchu je životu nebezpečná. Může způsobit problémy s dýcháním (krácení dechu, sípání, stahování průdušnic). Pro astmatiky se toto riziko zvětšuje. Dlouhodobá expozice zvýšené koncentraci ozonu může vést k trvalému poškození dýchacích cest [19].

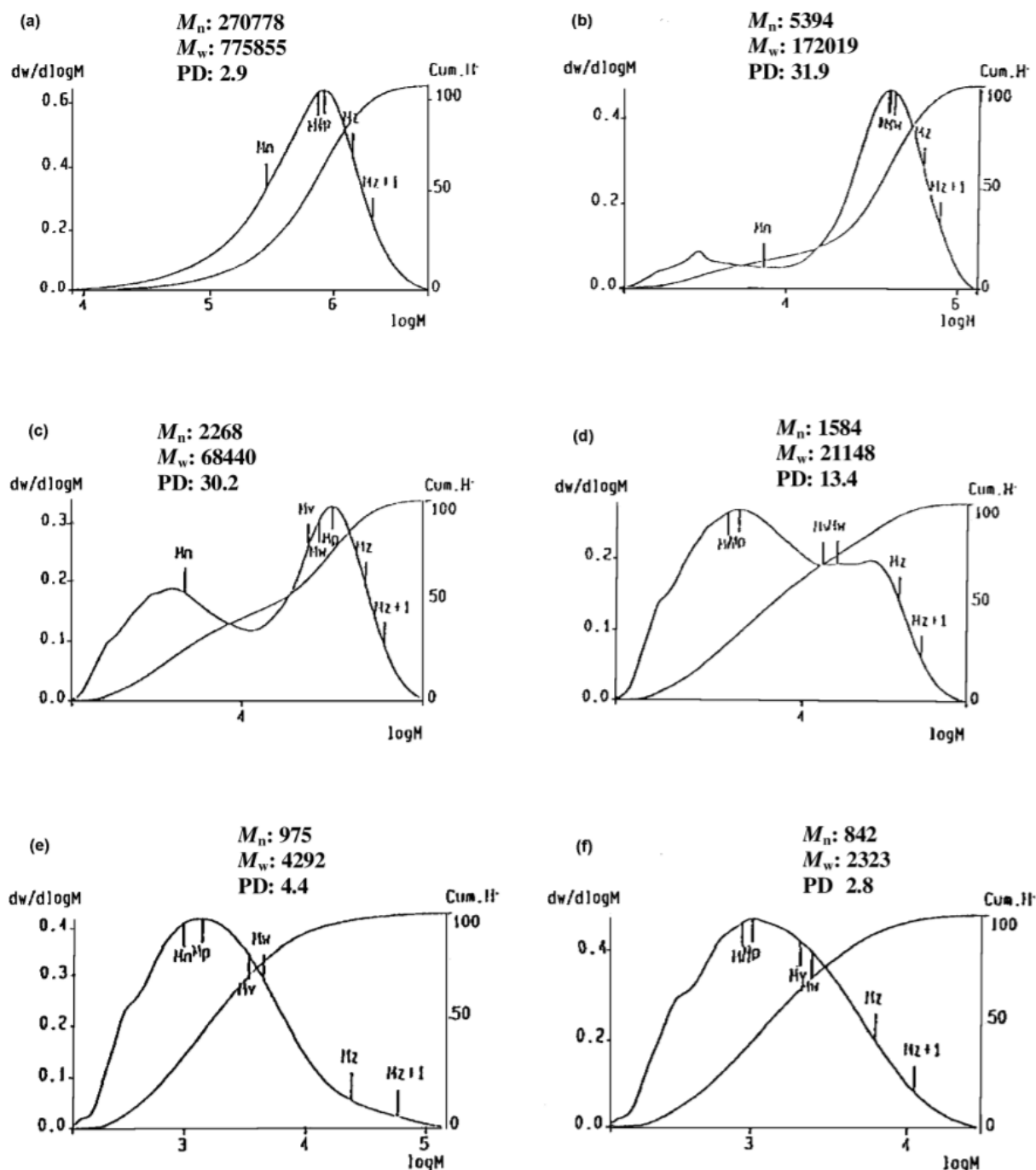
## 2.6.2 Ozonolýza

Ozonolýza je reakce, při níž dochází k narušení nenasycených vazeb alkenů, alkynů a azosloučenin ozonem. Dvojně vazby se nacházejí u velké části průmyslově vyráběných kaučuků (SBR, NR, IR, BR, CR, ...), a to zejména v hlavním řetězci. Mechanismus ozonolýzy je následující (viz. **Obr. 12**). V prvním kroku vzniká adicí molekuly ozonu na dvojnou vazbu primární ozonid (1,2,3-trioxolan), jenž se následně rozpadá na karbonylovou složku a karbonyl-oxid. Nejčastěji pak dojde k adici karbonyl-oxidu na karbonylovou složku za vzniku sekundárního ozonidu (1,2,3-trioxolan). Ten je nestabilní a může vést ke štěpení. V menším množství probíhají další reakce, kdy se tvoří diperoxidy, polymerní peroxidy a hydroperoxidy. Všechny tyto meziproducty jsou poměrně málo stabilní a podléhají dalším reakcím [20][21].



Obr. 12: Reakční schéma ozonolýzy polydienu [20]

H. M. Nor zkoumal kinetiku štěpení řetězce přírodního kaučuku během ozonolýzy v chloroformu při teplotě 0 °C pomocí gelové permeační chromatografie a infračervené spektroskopie. Zaznamenal přeměnu unimodálního rozložení molekulových hmotností na bimodální (viz **Obr. 13**), což svědčí o štěpení makromolekul. Při čase 20 min byla číselně střední relativní molekulová hmotnost menší než 900 z původních 270 778. Regulace molekulové hmotnosti ozonem je spojena s vnášením oxidované funkční skupiny na konec řetězce. Jde o rychlý způsob výroby nízkomolekulárních oligomerů s širokou molekulovou distribucí a funkcionalizovanou koncovou skupinou. Rychlost závisí zejména na koncentraci ozonu, koncentraci násobných vazeb (u NR vysoká) a teplotě. Přítomnost vody ovlivňuje rychlost štěpení sekundárních ozonidů [20].

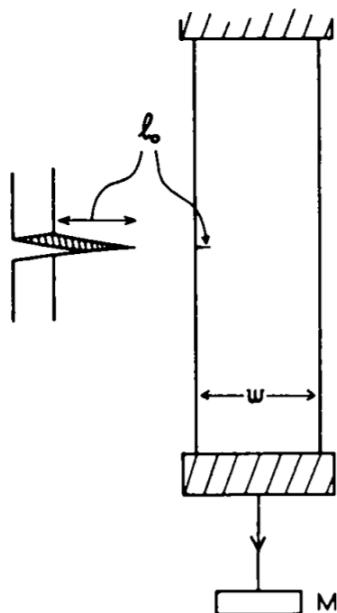


Obr. 13: Distribuce molekulových hmotností během ozonolýzy NR v chloroformu při teplotě 0 °C;  
(a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 20 min [20]

### 2.6.3 Ozone cracking

Během expozice pryže za napjatého stavu a za běžných povětrnostních podmínek (výskyt stopového množství ozonu) dochází na materiálu k vývoji povrchových vad a vzniku trhlin (viz **Obr. 14**). Růst trhlin pramení z reakce dvojných vazeb povrchových makromolekul pryže s molekulami ozonu, což vede k jejich štěpení. Při rozpadu několika molekul v kořeni trhliny dochází vlivem napětí k rozšíření trhliny. To umožňuje ozonu reagovat s další vrstvou, která byla před jeho působením do té doby chráněna. Trhliny tak neustále rostou a prohlubují se. Rychlost šíření trhlin je pro dienové kaučuky podobná. Je přímo úměrná koncentraci ozonu a

nepřímo úměrná hustotě zesíťení. Teplota rychlost šíření trhliny téměř neovlivňuje. Až při nízkých teplotách poblíž  $T_g$  rychlost výrazně poklesne vlivem fixace makromolekulární struktury. Rychlost ataku ozonu na dvojnou vazbu závisí také na rychlosti proudění vzduchu nesoucího ozon. Čím je rychlost proudícího vzduchu vyšší, tím četnější je reakce [22][23].



Obr. 14: Testovací tělísko a vznik trhliny kolmo na směr působení síly v přítomnosti ozonu [22]

V těsné blízkosti povrchu testovacího tělíska se nachází hraniční vrstva plynu, skrz níž se ozon dostává. Při reakci ozonu s dvojnou vazbou dojde k lokálnímu gradientu ozonu. Systém má tendenci vyrovnávat tento gradient difuzí, čímž se celý proces urychluje [23].

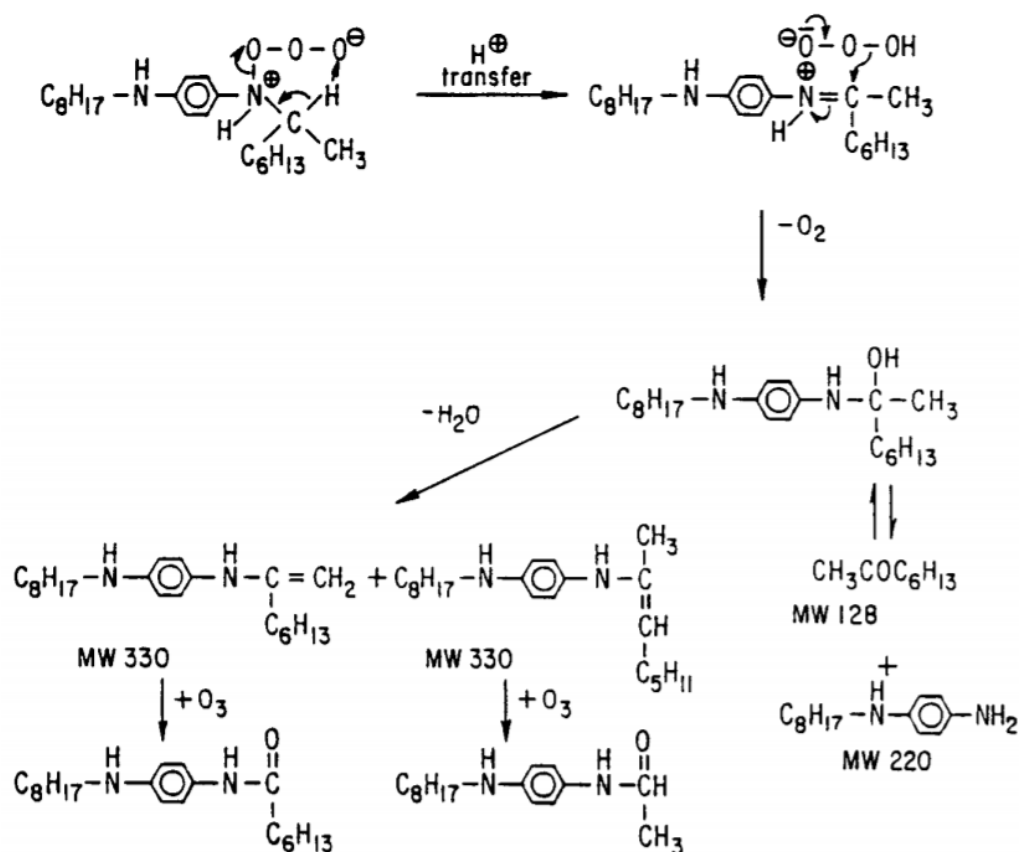
#### 2.6.4 Vliv antiozonantů

Pod pojmem antiozonant se označuje aditivum, které chrání kaučuk před degradací ozonem. Ke tvorbě prasklin vlivem ozonu dochází na kaučuku (obsahujícím dvojnou vazbu v hlavním řetězci) pouze v nataženém stavu. Kaučuk v nenapjatém stavu je také napadán, ale nepraská [24].

Přidávání chemických antiozonantů do kaučukových směsí v množství 1,5 – 3 phr je nejrozšířenějším způsobem ochrany vůči ozonu. Všechny aditiva tohoto typu reagují řádově rychleji s ozonem než ozon s dvojnými vazbami kaučuku. Během samotného procesu neutralizace zůstávají polární ozonizované produkty reakce na povrchu a působí jako fyzikální bariéra pro ozon, což redukuje rychlost napadání jak antiozonantu, tak kaučuku. Jedinou vlastností chemických antiozonantů je, že jakmile je tato ochranná bariéra mechanicky poškozena (např. poškrábáním), dochází k okamžité nápravě reakcí ozonu s „čerstvým“ antiozonantem ležícím pod povrchem. Proto jsou tyto látky užitečné u aplikací, kde se předpokládá dynamické zatížení materiálu [24][25].

Existuje poměrně málo skupin látek, které by splňovaly výše uvedené požadavky. Mezi ně patří například různě substituované *p*-fenylendiaminy. Ty se uplatňují jako jediné antiozonanty používané pro NR a BR. Jejich aktivita se liší podle přidávaných substituentů. Reakční schéma N,N'-di-(1-methylheptyl)-*p*-fenylendiaminu je zachyceno na Obr. 15 [25][26].





Obr. 15: Schéma reakce *N,N'*-di-(1-methylheptyl)-*p*-fenylendiaminu s ozonem [25]

Proti ozonu lze chránit rovněž přidáním vosků či parafinů. Během míchání kaučukové směsi za vyšších teplot se v kaučuku rozpustí, ale za běžných teplot jsou v kaučuku rozpustné mnohem méně a „vykvétají“ na jeho povrch. Tam vytvářejí spojitou vrstvičku, jíž ozon neproniká. Jelikož však nejsou tyto vrstvičky elastické, je možné jimi chránit pouze výrobky používané za statických podmínek (např. různá těsnění). Při dynamickém namáhání pryže vrstva vosku či parafinu popraská a v místě prasklin umožní ozonu napadnout odhalený povrch pryže. Takto vzniklých ozonových prasklin není mnoho, ale jsou hluboké (pro dynamicky namáhanou pryž představují větší nebezpečí než množství malých prasklin). Přesto se do kaučukových směsí vosky a parafíny přidávají, ale pouze v kombinaci s pravými chemickými antiozonanty, které usnadňují transportovat na povrch pryže [4].

Další možností fyzikální stabilizace produktu proti působení ozonu je kombinace běžných (nenasycených) kaučuků s ozonuvzdornými. Příkladem může být směs SBR/EPDM. Mikropraskliny u takovéto směsi vznikají pouze v oblastech citlivých na ozon a jejich růst se zastavuje na částech ozonuvzdorného kaučuku. Malé prasklinky jsou pouze kosmetickou vadou a nemají na funkční vlastnosti pryže velký vliv [4].

## **2.7 Cíl práce**

Cílem práce je vypracovat literární rešerši na téma aditivace a zpracování kaučukových směsí. Dalším úkolem je popsání principu degradace pryží ozonem. Experimentální část diplomové práce se bude zabývat přípravou série vzorků, u nichž se bude zkoumat především jejich ozonuvzdornost, tahové a reologické vlastnosti. Výstupem práce by mělo být sestavení závislostí daných vlastností na obsahu EPDM ve směsi a doporučení dalšího směřování výzkumu.

### **3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

#### **3.1 Materiály**

EPDM (ethylen-propylen-dienový terpolymer)

NR (přírodní kaučuk)

SBR (butadien-styrenový kaučuk)

ZnO (zinečná běloba, technická)

Stearin (kyselina stearová + kyselina palmitová)

Oxidační stabilizátor (alkylovaný fenol)

Přírodní kalafuna

Plnivo (kaolín)

Urychlovač

Vulkanizační činidlo (mletá síra)

#### **3.2 Použité přístroje**

Hněták (Tecnolab intermix IM 1.5E)

Dvouválec

Laboratorní lis (Gibitre instruments)

Viskozimetr Mooney (TIRA)

MDR (2000 Rheometer, Alpha technologies)

Tahový zkušební stroj (TIRA test 2803)

Tvrdoměr (Zwick)

Hustoměr (Mettler Toledo)

Přístroj na oděr

Ozonizátor

### 3.3 Použité metody

#### 3.3.1 Příprava a zpracování kaučukových směsí

Tab. 2: Obsah komponent kaučukového typu pro jednotlivé směsi (pozn.: pro všechny směsi byly použity stejné poměry ostatních aditiv)

#	0	1	2	3	4	5
EPDM [%]	0	10	20	30	40	50
NR [%]	50	45	40	35	30	25
SBR [%]	50	45	40	35	30	25

Jednotlivá aditiva\* kaučukové směsi byla navážena a zabalena do polyethylenového sáčku. SBR, NR a EPDM byly naváženy v daných poměrech (viz **Tab. 2**) a předmíchány spolu s aditivou (kromě vulkanizačního činidla a urychlovače) v hnětiči. Kaučuková směs byla následně vyjmuta z hnětiče a dále homogenizována na chlazeném dvouválci. Ke konci homogenizace byla přidána vulkanizační činidla s urychlovačem a směs se nechala vychladnout.

\*Detailnější popis typů a množství použitých aditiv není možné publikovat z důvodu obchodního tajemství společnosti *Gumotex, a.s.*

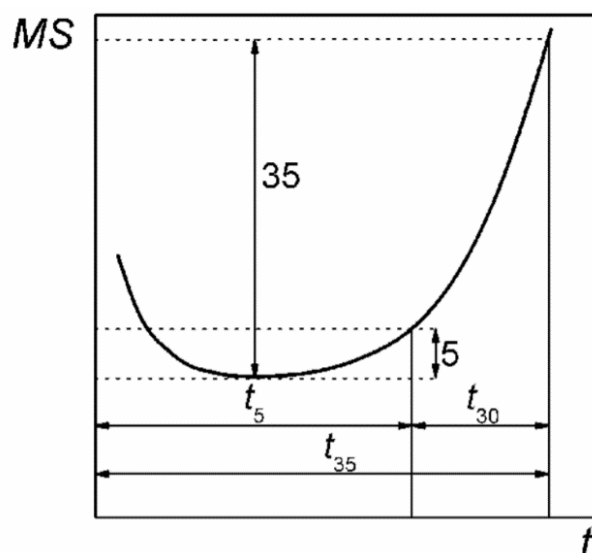
#### 3.3.2 Plasticita – Mooney

Mezi často používané metody pro získání reologických vlastností kaučuků patří Mooneyho viskozimetrie. Pomocí ní je možné určit plasticitu, což je míra deformovatelnosti (ochota materiálu se deformovat) kaučuku případně kaučukových směsí. Přístroj využívá rotace vnitřního válce v temperované válcové komoře se sledovaným materiálem. Pro měření plasticity se používá rýhovaný rotor o průměru 38,1 mm (Mooney small – MS). Je sledován kroutivý moment na stupnici jednotek „viskozita Mooney“ v rozsahu 0 až 100, kde maximální hodnota 100 odpovídá kroutivému momentu 8,3 J. Rychlosti smykové deformace nejsou stejné v celém objemu. Výsledná hodnota vyjadřuje pouze průměr těchto hodnot. Mooneyho viskozita slouží jako metoda rychlého určení konzistence kaučuků a jejich směsí [27].

Průběh měření byl následující: kolečka o průměru cca 40 mm a tloušťce kolem 10 mm byla vystříhána z kaučukové směsi, opatřena PE folií (z důvodu snazšího čištění) a vložena do vyhřáté (100 °C) komory mezi rotor a stator. Materiál byl temperován v komoře po dobu 1 min, poté byl zapnut rotor. Za 4 min od zapnutí rotoru byla odečtena hodnota viskozity [33].

Po naměření viskozit pro všech šest směsí se nechal přístroj vytemperovat na 150 °C a byl zapnut automatický záznam. Měřila se vulkanizační charakteristika, což je závislost viskozity Mooney na čase (viz **Obr. 16**). Z té se určila tzv. „doba navulkanizování“ ( $t_5$ ) – časový interval od spuštění rotoru po nárůst viskozity o pět jednotek MS nad dosažené minimum. Dalším údajem získaným z vulkanizační charakteristiky byla „rychlost vulkanizace“ ( $v_{30}$ ), kterou lze vypočítat aplikací vztahu (3.1) [27].

$$v_{30} = \frac{30}{\Delta t_{30}} = \frac{30}{t_{35} - t_5}; \left[ \frac{\text{MS}}{\text{min}} \right] \quad (3.1)$$



Obr. 16: Schématický náčrt vulkanizační křivky z Mooneyho viskozimetrie [27]



Obr. 17: Viskozimetr Mooney, TIRA

### 3.3.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška je prováděna v trhačím stroji, což je zařízení umožňující deformovat materiál různými mechanizmy až po jeho destrukci. Spočívá v natahování měřeného normovaného tělíska konstantní rychlostí. Při deformaci se měří potřebná síla, která po vztažení na známý obsah průřezu dává napětí. Výstupem tahové zkoušky je tahová (deformační) křivka, což je závislost relativního prodloužení  $\varepsilon$  na napětí  $\sigma$ . Ta poskytuje důležité informace o vlastnostech materiálu. Průběhy deformačních křivek se liší vzhledem k typu materiálu a podmínkám deformace (rychlost, teplota) [28].

Z deformační křivky jsou určovány pevnostní charakteristiky – mez pevnosti, tažnost, napětí na mezi kluzu, modul pružnosti v tahu, houževnatost. Mez pevnosti udává maximální napětí, které bylo během deformace naměřeno. Tažnost je dosažené relativní prodloužení (nejčastěji udáváno v procentech). Modul pružnosti vyjadřuje tuhost tělesa a jde o materiálovou vlastnost. Je definován pro oblast tahové křivky, ve které je aplikované napětí přímo úměrné deformaci (viz rovnice (3.2).). Tato oblast je elastická – po ukončení působení napětí dojde k návratu tělesa do původního stavu.

$$\sigma = \varepsilon \cdot E; [\text{MPa}] \quad (3.2)$$

Stanovení modulu pružnosti některých elastických materiálů je obtížné, jelikož se již od počátku chovají nelineárně. Příkladem mohou být pryže nebo některé termoplastické elastomery. Pro tyto materiály se určuje tzv. modul protažení, jenž se získává protažením materiálu na smluvní hodnotu (M100, M300), při níž je měřeno napětí [28].

Vzorky kaučukových směsí byly vysekány z lisovaných desek (Podmínky lisování: 160 °C, 14,72 MPa, 7 min) a podrobeny tahové zkoušce dle normy. Natahovala se tělesa tvaru kroužku o vnějším průměru 53 mm, vnitřním průměru 45 mm a tloušťce 4 mm. Kladka k uchycení během natahování rotovala, což sloužilo k rovnoměrnějšímu zatížení tělíska. Deformace probíhala rychlostí 10 mm/s při teplotě 25 °C. Během měření byly zaznamenávány pevnosti a tažnosti materiálu. Zároveň byla do grafu vynášena tahová křivka. Průběh měření je zachycen na **Obr. 18** [32].



*Obr. 18: Průběh tahové zkoušky na tahovém zkušebním stroji, TIRA test 2803*

### 3.3.4 Tvrdost

Tvrdost polymeru je řazena mezi důležité mechanické charakteristiky. Vyjadřuje odezvu jeho povrchu vůči vnikání jiného (tvrdšího) materiálu. Tato odezva závisí na modulu pružnosti, viskoelastických vlastnostech, tloušťce zkušebního tělesa, geometrii zkušebního hrotu tvrdoměru, použité zátěži a době zatěžování. Měří se hloubka vniknutí tělíska do materiálu po dané době [28][31].

Test tvrdosti Shore patří mezi nejrozšířenější metody měření tvrdosti polymerů v průmyslu. Vtlačovaný hrot může být ve tvaru komolého kužele (Shore A) nebo kužele s kulatým vrchlíkem (Shore D). Shore A (velikost přitlačné síly je 10 N) je používán pro měkké polymery a Shore D (velikost přitlačné síly je 50 N) pro tvrdší. Hloubka vtlačení (během 15 s) indikuje míru tvrdosti polymeru na stupnici 1 až 100. Pro měření tvrdosti kaučukových směsí byla použita metoda Shore A, tloušťkou podkladu 8 mm a teplotou měření 25 °C. Tvrdoměr je zachycen na **Obr. 19** [28].



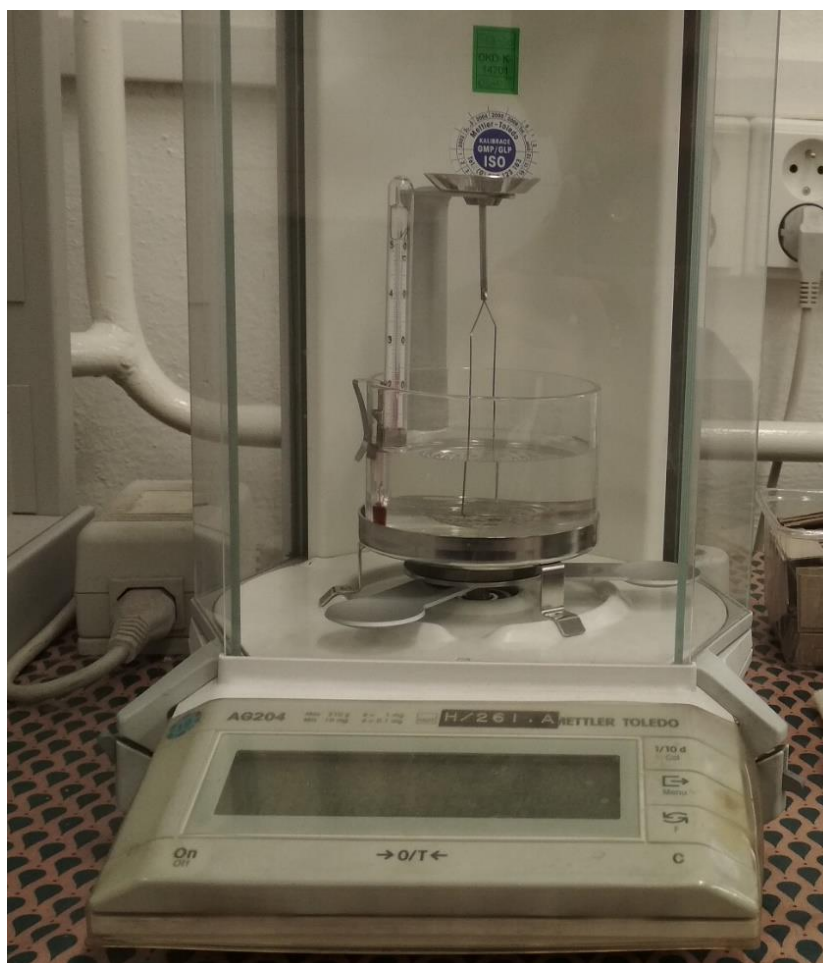
*Obr. 19: Tvrdoměr, Zwick*



### 3.3.5 Hustota

Mezi základní vlastnosti materiálu patří jejich hustota. Hustota slouží pro kontrolu kvality kaučukových směsí. Jde o hmotnost jednotkového objemu pryže při dané teplotě (25 °C). Jednoduchou metodou stanovení hustoty pevných, nerozpustných látek je na základě Archimédova zákona. Nejdříve se zváží hmotnost vzorku na vzduchu ( $m_1$ ) a následně hmotnost ve vodě ( $m_2$ ). Hmotnost při ponoření do vody je menší než hmotnost ve vzduchu o hmotnost vytlačené vody. Objem vytlačené vody se rovná objemu zkušební vzorku (viz (3.3)). Zkušební vzorek by měl být hladký, aby se na něm neusazovaly bublinky, jež by zkreslovaly naměřenou hodnotu. Měřicí aparatura je zachycena na **Obr. 20** [30].

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{H_2O}; \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.3)$$



*Obr. 20: Aparatura na měření hustoty kaučukových směsí, Mettler Toledo*

### 3.3.6 MDR

MDR (moving die rheometer) slouží pro měření reologických vlastností vulkanizovatelných elastomerů během procesu jejich vulkanizace (viz **Obr. 21**). V průběhu testování je materiál (kaučuková směs) uzavřen do komory vytemperované na konkrétní teplotu (170 °C) po dobu 7 min. Dojde ke stlačení hmoty a aplikaci oscilujícího smykové napětí (s malou amplitudou) rotorem. Kroutivý moment závisí na tuhosti (modulu pružnosti ve smyku) kaučukové směsi. Je zaznamenáván do grafu v závislosti na čase. Kroutivý moment není přímo úměrný tuhosti.



Nutno brát v úvahu příspěvek elastické deformace. Vulkanizační křivka je výstupem měření a slouží k předpovědi chování materiálu během zpracování a vulkanizace. Vulkanizace lze pozorovat z nárůstu kroutivého momentu. Měření je hotové, jakmile dosáhne hodnota vulkanizační křivky svého maxima [29][34].



*Obr. 21: MDR 2000 Rheometer, Alpha Technologies*

Vulkanizační křivku (**Obr. 22**) lze principiálně rozdělit na tři části (fáze). První fáze ukazuje chování kaučuku během zpracování. Druhá fáze charakterizuje průběh vulkanizace a třetí fáze indukuje fyzikální vlastnosti produktu (pryže) [38].

Z vulkanizační křivky lze vyčíst charakteristické hodnoty (kroutivé momenty a časy):

$M_L$  (minimální kroutivý moment): při zahřívání kaučuku pod tlakem klesne viskozita (tedy i kroutivý moment) na svoje minimum. Zjednodušeně řečeno udává tuhost a viskozitu nezvulkanizované směsi.

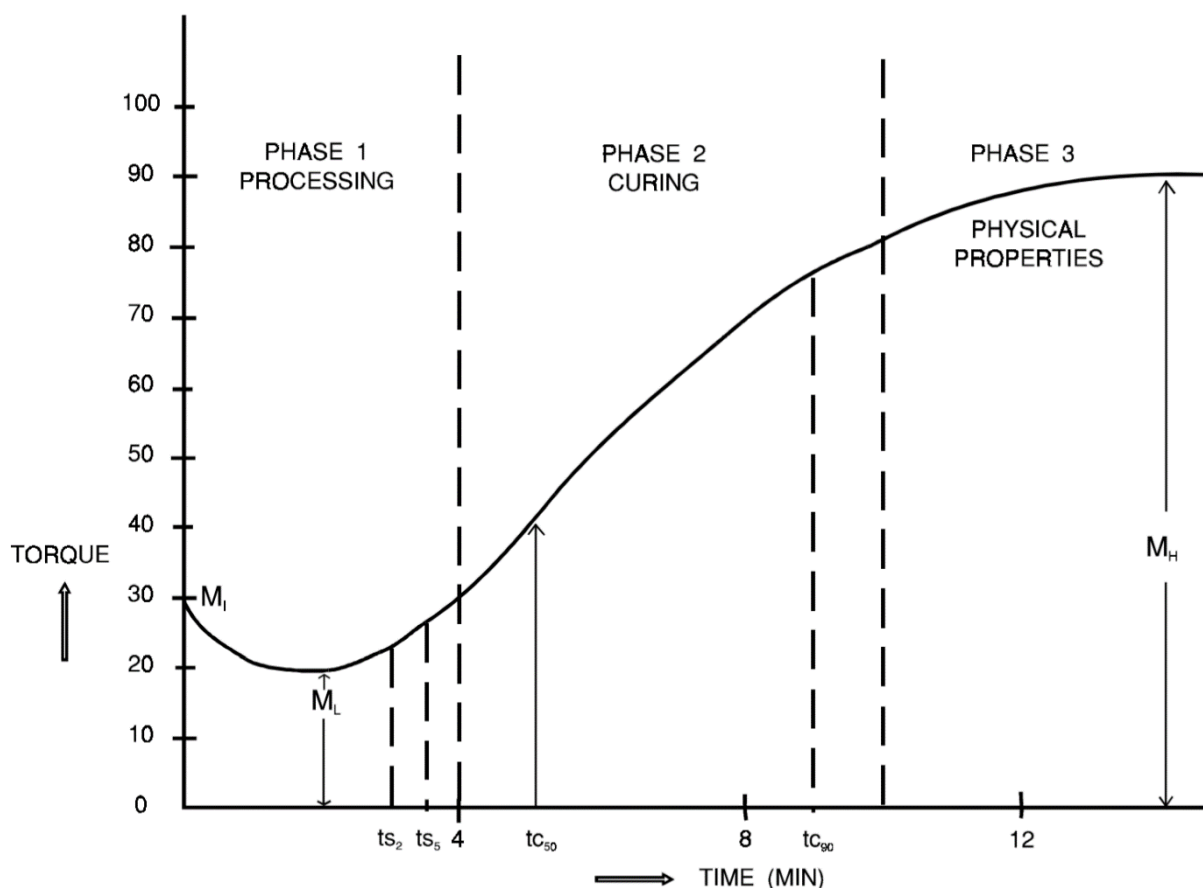
$M_H$  (maximální kroutivý moment): jakmile začne vulkanizace, kroutivý moment narůstá až do dosažení svého maxima. V závislosti na typu sloučeniny se rychlost nárůstu liší. Tato hodnota charakterizuje tuhost na konci vulkanizačního procesu.

$ts_2$  (indukční čas): čas, ve kterém naroste kroutivý moment o dvě jednotky nad  $M_L$ .

$ts_5$ : (předvulkanizační čas): čas, ve kterém naroste kroutivý moment o pět jednotek nad  $M_L$ . Dochází k omezení plastických vlastností kaučuku a materiál již nelze nadále formovat.  $ts_2$  a  $ts_5$  udávají zpracovatelskou bezpečnost.

$t_{10}$ : čas při dosažení 10% nárůstu od  $M_L$

$t_{90}$  (optimální doba vulkanizace): čas při dosažení 90% nárůstu od  $M_L$



Obr. 22: Vulkanizační křivka z MDR [38]

### 3.3.7 Oxidační stárnutí

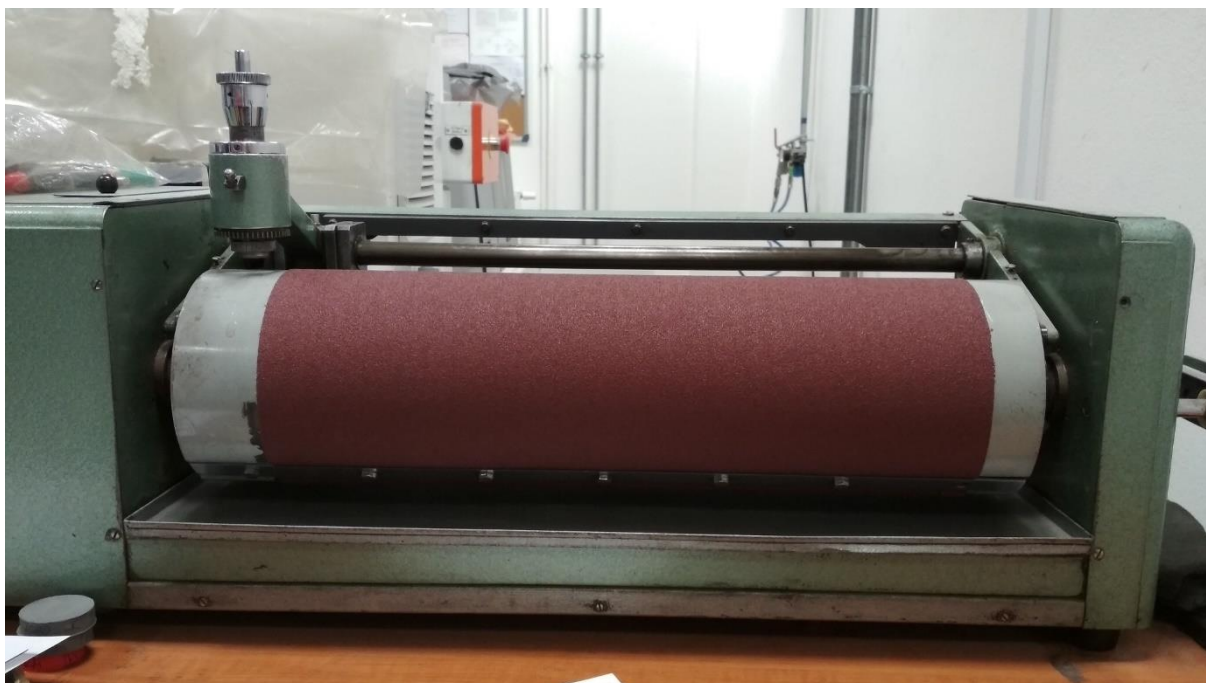
Zkouška termo-oxidačního stárnutí se používá k simulaci odolnosti pryže proti poklesu užitečných vlastností v časovém průběhu. Principem metody je porovnávání daných mechanických vlastností testovacích tělísek, která byla vystavena působení vzduchu při zvýšené teplotě a za atmosférického tlaku, s nedegradovanými tělisky. Sledovanými mechanickými vlastnostmi jsou především pevnost v tahu, tažnost a tvrdost. Metoda se používá z důvodu zkrácení testovací doby přirozeného oxidačního stárnutí materiálu a nemusí zcela odpovídat reálnému průběhu. Ve výsledcích testu se uvádí procentuální změna oproti hodnotám naměřeným u referencí [35].

Ve vyhřívaném lisu (170 °C, 7 min, 14,74 MPa) byly z kaučukové směsi připraveny desky o tloušťce 2 mm. Ty byly následně uloženy do sušárny (bez působení jakékoliv deformace), vytemperované na 100 °C, po dobu 72 hod. Po uplynulé době se desky nechaly týden odstát. Poté byla provedena tahová zkouška (kroužková zkušební tělíska) a tvrdost typu Shore A. Výsledky měření byly porovnány s referenčními (termo-oxidačně nedegradovanými) zkušebními tělisky [35].

### 3.3.8 Oděr

Odolnost vůči opotřebení mechanickým působením na povrchu tělesa se měří na přístroji s otáčejícím se bubnem pokrytým abrazivním materiálem (viz **Obr. 23**). Metoda spočítá ve stanovení hmotnostního úbytku materiálu pryžového zkušebního tělíska při oděru na daném odíracím přístroji. Odíraný materiál je přitlačen k povrchu otáčejícího se bubnu a posouvá se ve směru osy bubnu. Ovlivňujícími faktory může být geometrie tělíska, celková délka dráhy, velikost a typ abrazivních částic, znečištění, přitlačná síla a opotřebení při předchozí zkoušce. Variací těchto faktorů může dojít k ovlivnění výsledků [36].

Tělesa tvaru puku o průměru 45 mm a výšce 11,5 mm byla lisována na laboratorním lisu při teplotě 160 °C, tlaku 14,72 MPa po dobu 7 min. Z puků byly vykrojeny válečky o stejné výšce a o průměru 16 mm. Válečky byly předem zváženy, podrobeny oděrové zkoušce a opět zváženy. Před každou zkouškou byla z odíracího prostředku odstraněna pryžová drť z předchozí zkoušky. Z rozdílu hmotností byl určen hmotnostní úbytek [36].

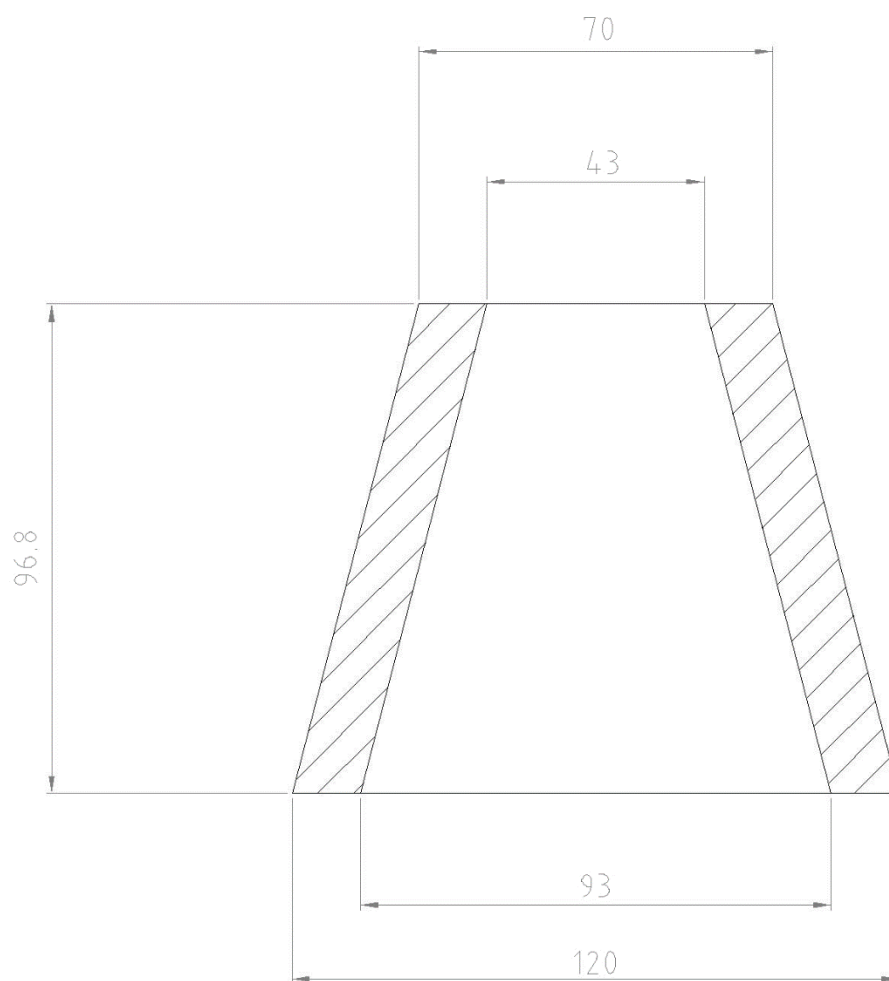


*Obr. 23: Přístroj na oděr*

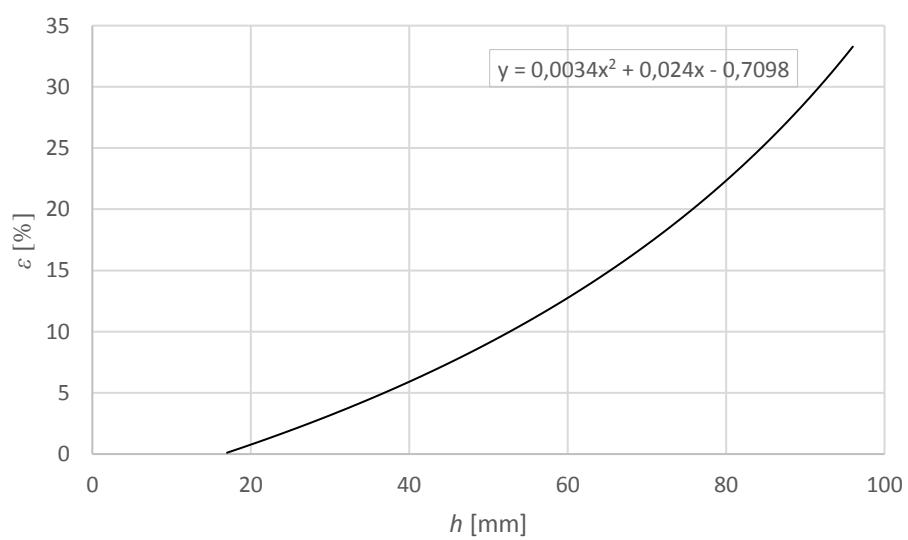
### 3.3.9 Ozonuvzdornost

Ozonové praskání nastává při vystavení napnutého polymeru, obsahujícího dvojné vazby v hlavním řetězci, ozonu. Praskliny jsou tvořeny kolmo na směr působení síly. Měření spočívalo ve vypnutí fólií z kaučukových směsí o různém podílu EPDM do rámečku tvaru lichoběžníku (viz **Obr. 24**). Rozložení aplikované deformace v závislosti na vzdálenosti od základny je znázorněno na **Obr. 25**.

Zkušební tělíska byla lisována na laboratorním lisu (160 °C, 14,72 MPa, 7 min) a ponechána v klidu 2 dny před vypnutím do kovového lichoběžníkového rámečku. V rámečku se tělíska ponechala dalších 24 hodin a následně byla uložena do ozonizátoru (viz **Obr. 26**) vytemperovaného na cca 30 °C a o koncentraci ozonu 100 pphm (parts per hundred million). Během působení ozonu byly pozorovány a zaznamenávány změny (povrchové a hloubkové).



Obr. 24: Schéma lichoběžníkového tělesa pro měření ozonuvzdornosti



Obr. 25: Závislost relativního prodloužení tělíska na vzdálenosti od základny



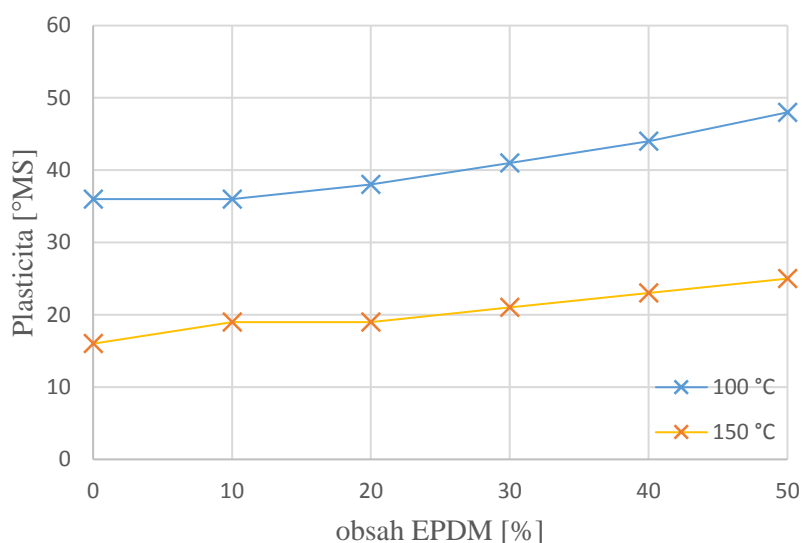
*Obr. 26: Ozonizátor s umístěnými vzorky*

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

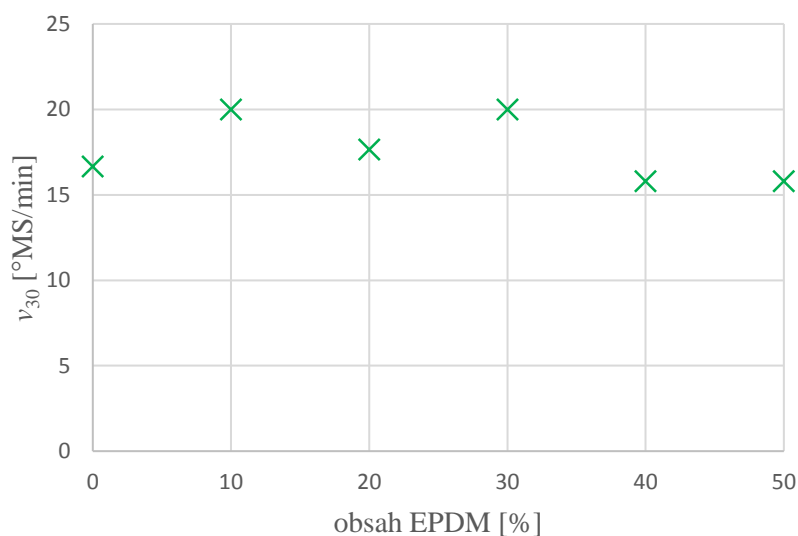
### 4.1 Plasticita – Mooney

Měřením Mooneyho viskozit vzorků kaučukových směsí s různým obsahem EPDM byla vytvořena závislost (viz **Obr. 27**). Z té je patrné, že s rostoucí teplotou klesá odpor materiálu vůči deformaci. Plasticita u obou teplot narůstá s vyšším podílem EPDM. Závislosti pro obě měřené teploty mají podobný průběh.

Další měřenou vlastností na Mooneyho viskozimetru byla „rychlost vulkanizace“. Z hodnot nelze pozorovat žádnou pravidelnou tendenci, což mohlo být způsobeno měřicím přístrojem, obsluhou, či samotnou metodou určování. Rychlost vulkanizace je nárůst plasticity za čas a nemusí být přímo úměrná rychlosti tvorby sítě.



*Obr. 27: Graf závislosti plasticity na obsahu EPDM*



*Obr. 28: Graf závislosti rychlosti vulkanizace na obsahu EPDM*



## 4.2 Tahová zkouška a oxidační stárnutí

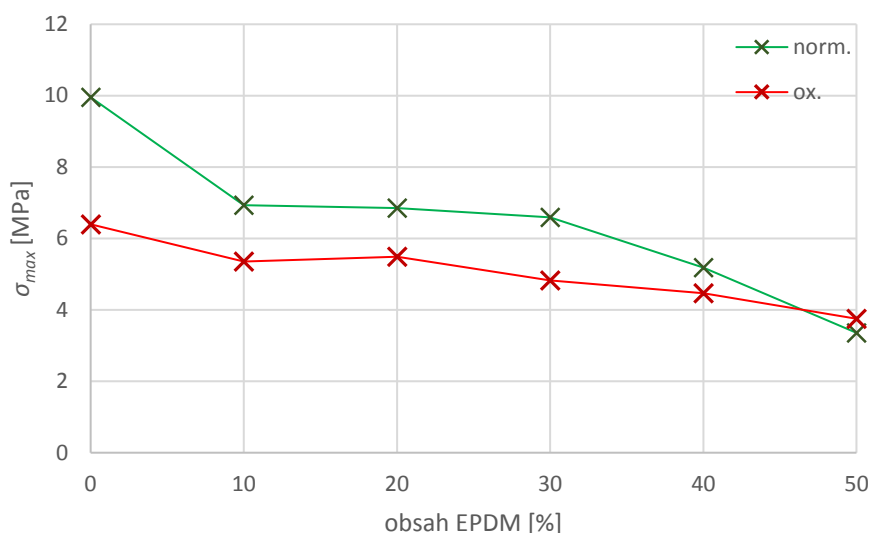
Tab. 3: Pevnosti a tažnosti kaučukových směsí před a po termooxidačním stárnutí (ox.)

#	$\sigma_{max}$ [Mpa]	$\varepsilon_{max}$ [%]	$\sigma_{max}$ (ox.) [Mpa]	$\varepsilon_{max}$ (ox.) [%]
0	11,13	591,7	7,28	265,3
	10,36	576,5	5,87	317,2
	10,01	569,8	5,70	316,5
	8,32	524,4	6,74	356,7
$\bar{x}$	<b>9,96</b>	<b>565,6</b>	<b>6,40</b>	<b>313,9</b>
1	5,86	458,5	5,04	244,9
	7,36	524,2	5,03	248,4
	7,06	508,2	5,40	276,5
	7,45	519,4	5,94	299,8
$\bar{x}$	<b>6,93</b>	<b>502,6</b>	<b>5,35</b>	<b>267,4</b>
2	7,78	519,6	5,23	297,9
	6,65	499,4	5,31	297,2
	6,27	474,7	5,27	291,5
	6,71	495,4	6,14	338,8
$\bar{x}$	<b>6,85</b>	<b>497,3</b>	<b>5,49</b>	<b>306,4</b>
3	7,18	477,5	5,41	292,9
	6,61	450,9	4,49	221,3
	5,62	393,6	4,57	219,9
	6,95	463,7	4,83	240,6
$\bar{x}$	<b>6,59</b>	<b>446,4</b>	<b>4,83</b>	<b>243,7</b>
4	5,07	412,8	4,39	233,9
	5,44	446,6	4,45	241,1
	5,24	417,3	4,30	230,8
	4,97	390,7	4,71	252,5
$\bar{x}$	<b>5,18</b>	<b>416,9</b>	<b>4,46</b>	<b>239,6</b>
5	3,37	272,0	3,55	120,2
	3,41	278,4	3,74	154,1
	3,31	255,8	3,89	164,5
	3,34	246,5	3,83	184,7
$\bar{x}$	<b>3,36</b>	<b>263,2</b>	<b>3,75</b>	<b>155,9</b>

U naměřených dat (**Tab. 3**) lze pozorovat pokles pevnosti a tažnosti s rostoucím obsahem EPDM. Při 50% obsahu EPDM dosahuje materiál zhruba třetinových pevností oproti směsi NR/SBR bez EPDM. Nižší tažnosti se dají vysvětlit zhoršenou homogenitou směsí.

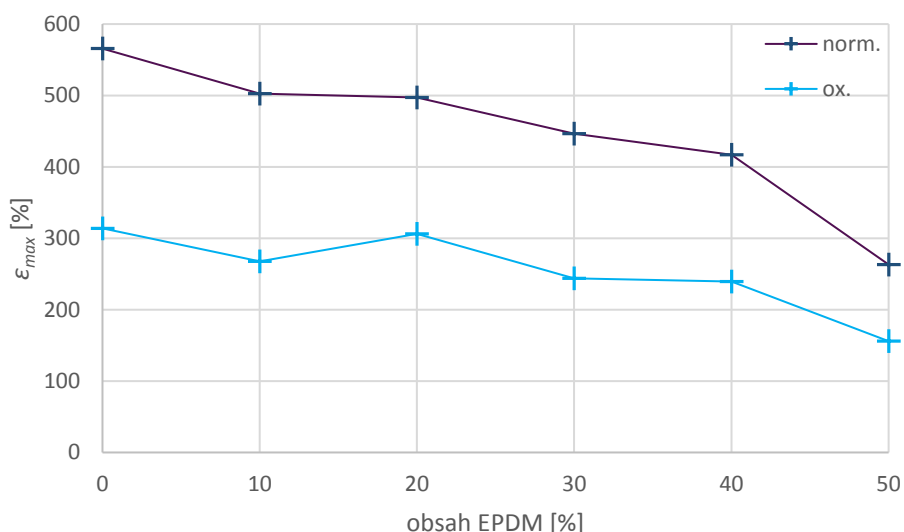
Lepší homogenity směsí a efektivnějšího přenosu napětí (což by vedle k dosažení vyšších pevností) by mohlo být dosaženo přidáním kompatibilizátoru. A. Y. Coran porovnával mechanické vlastnosti směsí NR/EPDM. Pokles pevností u směsí bez kompatibilizátoru měl podobný průběh (pevnosti s 50% obsahem EPDM se snížily více než o polovinu oproti čistému NR). U části vzorků bylo EPDM modifikováno maleinanhidridem (2 hm. %). Pokles pevnosti směsí s maleovaným EPDM činil méně než 10 % [37].

Grafické porovnání pevností směsí před a po termooxidaci (**Obr. 29**) ukazuje, že vzorky s vyšším obsahem EPDM jsou odolnější vůči působení kyslíku za zvýšené teploty (jejich relativní poklesy pevností jsou znatelně nižší než u směsi SBR/NR). Důvodem bude snižování celkového podílu dvojných vazeb v hlavních řetězcích makromolekul. Dvojně vazby umožňují snazší reakci kyslíku s polymerem nežli vazby nasycené. Napadení dvojně vazby kyslíkem vede postupně až k jejímu rozpadu, čímž se mění distribuce molekulových hmotností, což se projeví na vlastnostech polymeru.



*Obr. 29: Závislost pevností před termooxidačním stárnutím (zelená) a po něm (červená) na obsahu EPDM*

Změna tažnosti je dobrým signifikátorem proběhlých degradačních změn. Na **Obr. 30** lze pozorovat výrazný pokles tažností u termooxidačně degradovaných vzorků, což svědčí o rozsáhlém narušení struktury kyslíkem.



*Obr. 30: Závislost tažnosti před termooxidačním stárnutím (fialová) a po něm (modrá) na obsahu EPDM*



### 4.3 Tvrdost

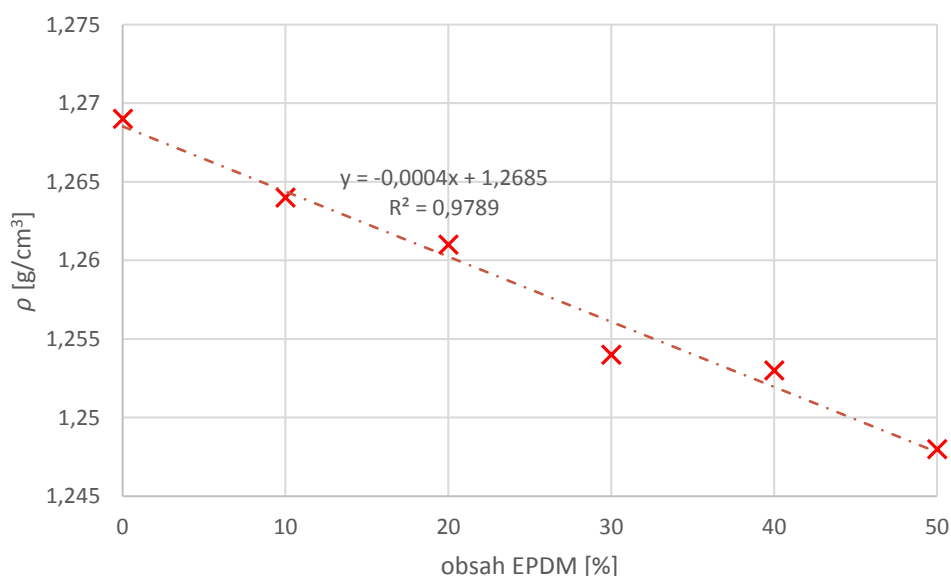
Tvrdosti měřených směsí se od sebe výrazně neliší. Vzorek č. 1 vykazuje mírně zvýšené hodnoty, což mohlo být způsobeno delším pobytem na dvouválci při přípravě. Termooxidací se tvrdosti všech směsí zvýšily. Drobné odchylky mohly být způsobeny přesností přístroje, způsobem měření, povrchovou kontaminací nečistotami, lokálními nehomogenitami a způsobem skladování.

Tab. 4: Tvrdost (Shore A) před a po termooxidaci

#	0	1	2	3	4	5
norm.	52,9	56,6	54,3	53,3	55,3	54,3
ox.	62,2	66,0	62,2	62,6	61,8	61,3
$\Delta$	9,3	9,4	7,9	9,3	6,5	7,0

### 4.4 Hustota

Měření hustoty ukázalo, že její závislost na obsahu EPDM (**Obr. 31**) je téměř lineární; lze ji tedy poměrně snadno predikovat na základě hustot jednotlivých složek směsi. Klesá s vyšším obsahem EPDM, protože složka EPDM má nižší hustotu než směs NR/SBR. Odchylky mohly být způsobeny lokálními nehomogenitami směsi a přítomností menších bublin ve vzorcích, případně na jejich povrchu.



Obr. 31: Graf závislosti hustoty na obsahu EPDM

## 4.5 MDR

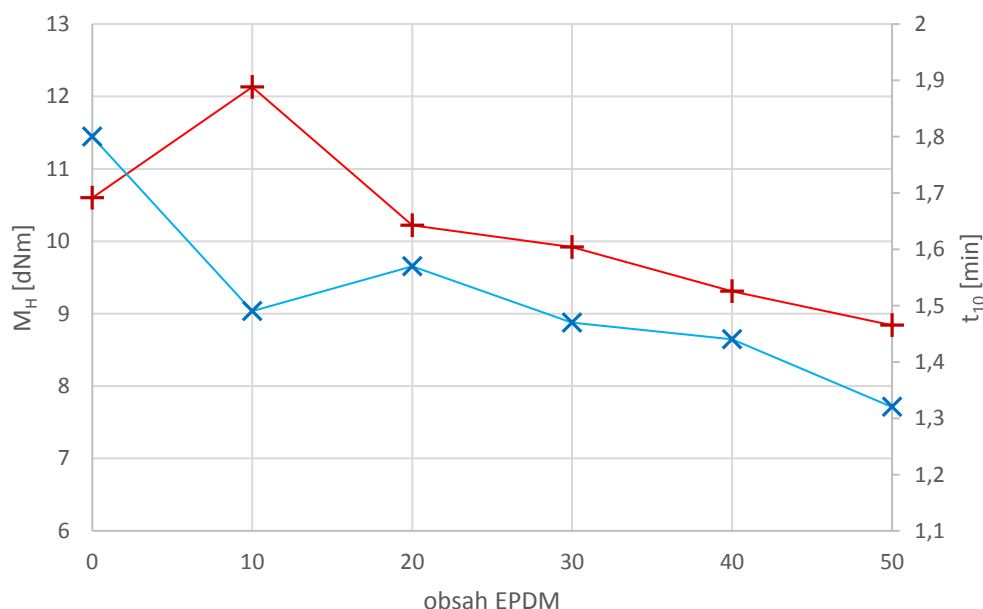
Tab. 5: Parametry naměřené na MDR:  $M_L$  (minimální kroutivý moment);  $M_H$  (maximální kroutivý moment);  $ts_2$  (indukční čas);  $ts_5$  (předvulkanizační čas);  $t_{10}$  (čas při 10% nárůstu kroutivého momentu);  $t_{90}$  (čas při 90% nárůstu kroutivého momentu)

#	$M_L$ [dNm]	$M_H$ [dNm]	$ts_2$ [min]	$ts_5$ [min]	$t_{10}$ [min]	$t_{90}$ [min]
0	1,19	10,60	1,98	2,50	1,80	4,20
1	1,38	12,13	1,62	1,95	1,49	3,36
2	1,24	10,22	1,75	2,21	1,57	3,54
3	1,27	9,92	1,68	2,17	1,47	3,46
4	1,26	9,31	1,68	2,27	1,44	3,55
5	1,33	8,84	1,59	2,26	1,32	3,45

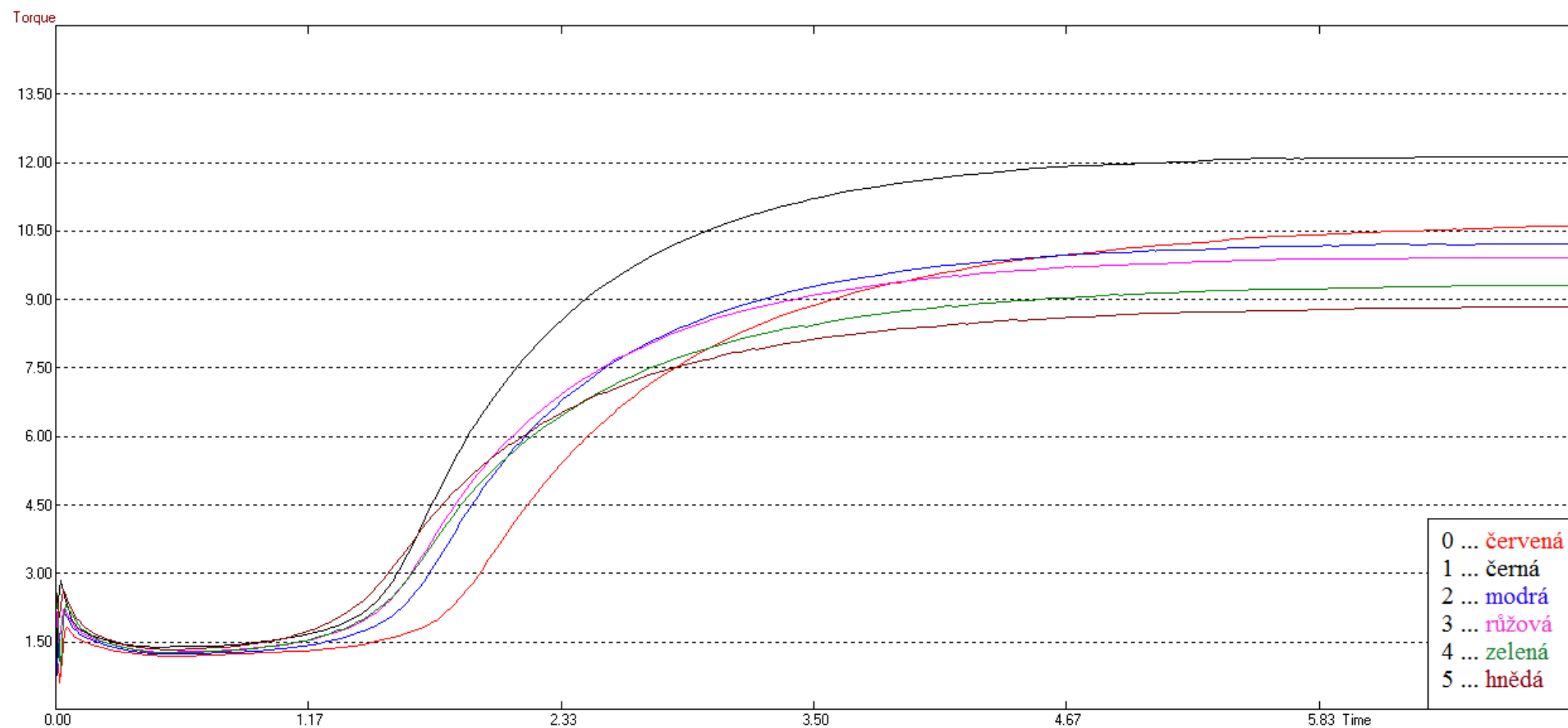
Hodnoty z **Tab. 5** ukazují, že rychlosti vulkanizace a dosažené tuhosti jednotlivých směsí se liší. Lze při tom pozorovat jistý trend (viz **Obr. 32**). Hodnoty  $t_{10}$  klesají s přibývajícím složkou EPDM, což znamená, že jejich vulkanizace probíhala rychleji. Zároveň vzorky s nižším obsahem EPDM dosahují vyšších hodnot  $M_H$ , což může svědčit o větší míře zesíťování během vulkanizace. Dalším faktorem by mohla být nižší koheze řetězců směsi EPDM a NR/SBR (menší přitažlivé síly mezi makromolekulami způsobí nižší tuhost materiálu).

Závislosti z grafu „narušuje“ vzorek č. 1. Jeho vulkanizace probíhá rychleji oproti okolním směsím a pryž dosahuje vyšší tuhosti. Důvodem by mohla být chyba při přípravě kaučukové směsi (přidání většího množství mleté síry nebo akceleratoru).

Grafický záznam měření ukazuje celkový průběh vulkanizace (viz **Obr. 33**).



Obr. 32: Graf závislosti  $M_H$  (červená) a  $t_{10}$  (modrá) na obsahu EPDM



Obr. 33: Záznam měření MDR, graf závislosti kroutivého momentu [dNm] na čase [min]

## 4.6 Oděr

Oděry jednotlivých směsí se od sebe poměrně dosti liší a nejeví se být závislé na obsahu EPDM. Získané hodnoty jsou ovlivněny metodou vážení (váha měřila pouze s přesností na 0,01 g), znečištěním brusného válce drcenou pryží a jeho opotřebení z předchozích měření. Dalším faktorem mohlo být umístění vzorku do držáku a ulpění části odřené pryže na testovacím tělísku.

Tab. 6: Naměřené hodnoty oděru kaučukových směsí

#	0	1	2	3	4	5
$\Delta m$ [mg]	313	397	397	340	403	360

## 4.7 Ozonuvzdornost

Během expozice testovacích tělísek v ozonizátoru byla zaznamenávána tvorba prasklin (viz **Tab. 7**). Vzniklé praskliny jsou ohodnoceny písmeny A (drobné povrchové praskliny), B (hluboké praskliny), C (praskliny prošlé skrz) nebo „pomlčkou“ (dosud se nevytvořily žádné praskliny).

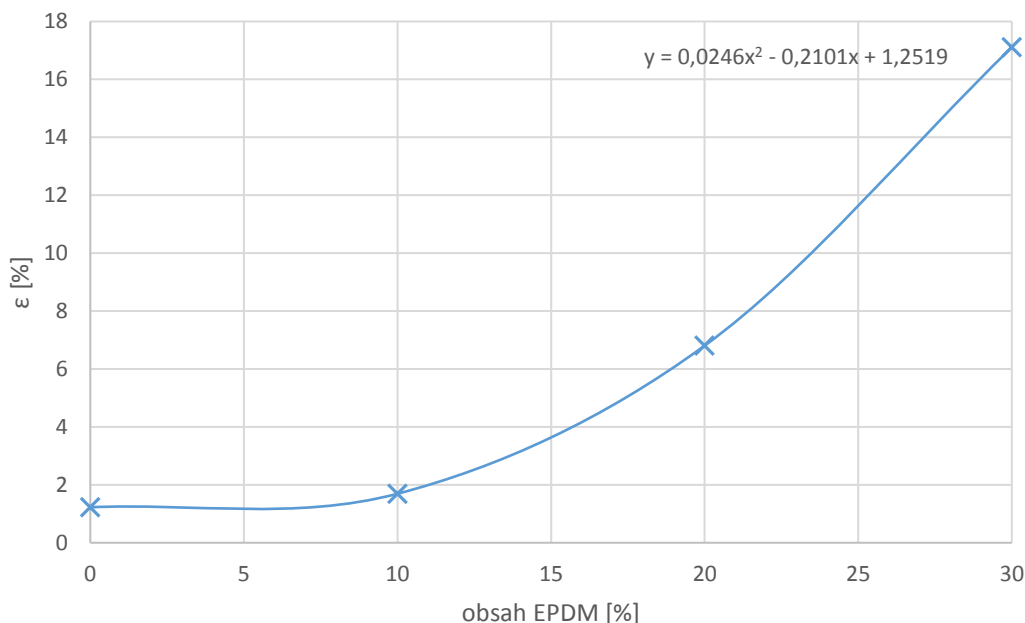
Tab. 7: Klasifikace rozsahu poškození vzorků ozonem

#	0	1	2	3	4	5
30 min	A	A	A	-	-	-
60 min	A	A	A	A	-	-
90 min	B	B	A	A	-	-
120 min	C	C	B	A	-	-
150 min	C	C	C	B	-	-
180 min	C	C	C	B	-	-

Z naměřených dat je patrné, že obsah EPDM výrazně ovlivňuje odolnost materiálu vůči působení ozonu. Výskyt prasklin nastává výrazně dříve u směsí s nižším obsahem EPDM. Zároveň se u nich tyto praskliny rychleji šíří a prohlubují. Po dosažení stádia hlubokých prasklin se prasklina docela rychle dostala skrz. Tento jev byl způsoben koncentrací napětí na zúžené části fólie. Došlo tak k většímu lokálnímu relativnímu prodloužení materiálu, čímž se v daném místě zvětšila plocha působení ozonu a urychlila tím kolaps měřícího tělíska. Vzorky č. 4 a č. 5 v dané době nevykazovaly žádné viditelné známky vnějšího poškození.

Po třech hodinách působení ozonu byla od základny (ze zdola) změřena vzdálenost, nad kterou se již vyskytovaly praskliny. V závislosti na této vzdálenosti byla z **Obr. 25** vypočítána maximální relativní deformace, při které ještě nedochází (za daný časový interval) k tvorbě prasklin. Závislost těchto maximálních deformací na obsahu EPDM je na **Obr. 34**. Z grafu je patrné, že s rostoucím obsahem EPDM výrazně narůstá hodnota maximálního relativního prodloužení (tudíž i celková odolnost materiálu vůči působení ozonu).

Naměřená data byla proložena polynomičnou funkcí. Dosazením procentuálních hodnot obsahu EPDM do této funkce lze zjistit teoretická maximální relativní prodloužení, kdy dojde ke vzniku trhlin, pro vzorky s obsahem 40 % a 50 % EPDM (33 resp. 55 %).



*Obr. 34: Závislost maximálního relativního prodloužení ( $\epsilon$ ), při kterém ještě nedošlo ke tvorbě prasklin, na obsahu EPDM*

Molekuly ozonu reagují ochotně s dvojnými vazbami SBR a NR kaučuků, které se nachází na povrchu. Tím dochází k narušení povrchových makromolekul. Při spojení působení ozonu a napětí dochází ke tvorbě prasklinek. Vlivem napětí dojde k roztahování stěn praskliny od sebe, což umožní difúzi ozonu hlouběji do vzorku. Při vyšším obsahu EPDM (nad 40 %) však vznikají pouze malé (okem neviditelné) praskliny. Růst trhliny se ukončí, jakmile dojde její čelo na fázi EPDM. Molekuly ozonu nejsou schopny s touto fází efektivně reagovat (neštěpí makromolekuly) a zároveň se skrz ni nedostanou hlouběji do materiálu. Tyto mikrotrhlínky nemají velký vliv na mechanické vlastnosti produktu.

Odolnosti směsí se výrazně liší v závislosti na obsahu EPDM. Zatím co u vzorků pod 30 % EPDM se začaly vyskytovat viditelné praskliny již v čase 30 min, vzorky nad 40 % EPDM nevykazovaly žádné náznaky trhlin ani po 72 hodinách.

Samotné měření mohlo být ovlivněno lehce kolísajícími teplotami uvnitř přístroje. Koncentrace ozonu v ozonizátoru nebyla zcela konstantní. Při ranním zapínání se ozonizátor nechal nejdříve vytemperovat a vyčkalo se ustálení koncentrace ozonu. Během kontroly změn musela být testovací tělíska jednotlivě vyjmuta a zkontrolována, při čemž docházelo k únikům tepla i ozonu. Vzorky byly umístěny na stojanu vedle sebe s dodrženým odstupem cca 5 cm. V ozonizátoru se vyskytovala místa s vyšší a nižší koncentrací ozonu (vyšší koncentrace na vstupu a ve směru proudění).



*Obr. 35: Vzorek č. 0 po 180 min expozici ozonu*



*Obr. 36: Vzorek č. 1 po 180 min expozici ozonu*





*Obr. 37: Vzorek č. 2 po 180 min expozici ozonu*



*Obr. 38: Vzorek č. 3 po 180 min expozici ozonu*

## 5 ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce shrnuje procesy výroby pryží a vysvětluje typy nejčastěji přidávaných aditiv s důrazem na jejich aplikaci. Popisuje základní druhy komerčně používaných kaučuků a tvorbu jejich směsí. Konec teoretické části se věnuje problematice ozonuvzdornosti kaučuků. Objasňuje tvorbu ozonu, mechanismy degradace a ovlivňující faktory.

Cílem práce bylo připravit řadu kaučukových směsí NR/SBR s narůstajícím obsahem EPDM a proměřit jejich mechanické a reologické vlastností. Z tahové zkoušky (**Tab. 3**, str. 37) vyplývá, že pevnost i tažnost s narůstajícím obsahem EPDM výrazně klesají. U směsi č. 0 (čistá NR/SBR) byla naměřena pevnost 9,96 MPa a tažnost 566 %, zatímco u směsi s 50% obsahem EPDM byla pevnost pouze 3,36 MPa a tažnost 263 %. To znamená pokles pevnosti o 66 % a tažnosti o 53 %. Snížené mechanické vlastnosti jsou dány především důsledkem zhoršené homogenity směsi. Možným řešením by mohlo být přidání vhodného kompatibilizátoru.

Měření ozonuvzdornosti ukazuje, že směsi s vyšším obsahem EPDM jsou výrazně odolnější vůči působení ozonu. Velký rozdíl je zaznamenán především při porovnání vzorku č. 3, kde se začaly tvořit praskliny již za 1 hod a vzorku č. 4, kde praskliny nevznikly ani po uplynutí 72 hod. Zlepšení odolnosti směsí s nižším obsahem EPDM by mohlo být dosaženo použitím vhodného antiozonantu. Výsledná cena výrobku s tímto aditivem by se zvýšila jen minimálně a zároveň by nebylo nutné upravovat původní složení směsi.

Předkládaná diplomová práce by se měla stát podkladem pro další výzkum této problematiky, kde by se mohl hlouběji zkoumat vliv kompatibilizátorů a antiozonantů na zlepšování mechanických vlastností a ozonuvzdornosti kaučukových materiálů.



## 6 ZDROJE

- [1] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [2] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 2. Kaučuky* [online]. [cit. 2018-08-13]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [3] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [5] CIESIELSKI, Andrew. *An introduction to rubber technology*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: Rapra Technology, 1999. ISBN 18-595-7150-6.
- [6] ASTM D 1566-98. *Standard Terminology Relating to Rubber*.
- [7] MORTON, Maurice. *Rubber technology*. 3rd edition. Akron, Ohio: Kluwer Academic Publishers, 1999. ISBN 978-94-017-2925-3.
- [8] M. VAN DUIN, Geleen. Chemistry of EPDM Cross-linking. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2002, **55**(4), 150-156.
- [9] *Struktol Rubber Handbook* [online]. Struktol Company of America, 2004 [cit. 2018-08-21]. Dostupné z: <http://www.struktol.com/pdfs/rubberhb.pdf>
- [10] Thermal-Oxidative Degradation of Rubber. *Polymer Database* [online]. [cit. 2018-08-23]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Thermal%20Degradation%20Elastomers.html>
- [11] HEIDEMAN, Geert, Rabin N. DATTA, Jacques W. M. NOORDERMEER a Ben VAN BAARLE. Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*. 2004, **77**(3), 512-541. DOI: 10.5254/1.3547834. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3547834>
- [12] DONNET, Jean-Baptiste, Roop Chand BANSAL a Meng-Jiao WANG. *Carbon black: science and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Dekker, c1993. ISBN 08-247-8975-X.
- [13] GREVE, Heinz-Hermann. Rubber, 2. Natural. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany, 2000, 2000-06-15. DOI: 10.1002/14356007.a23\_225. ISBN 3527306730. Dostupné také z: [http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a23\\_225](http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a23_225)
- [14] AMBERG, L. O. a A. E. ROBINSON. *Ethylene—Propylene Rubber*. 1961, **53**(5), 368-370. DOI: 10.1021/ie50617a023. ISSN 0019-7866. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50617a023>
- [15] ROLAND, C. Michael. Rubber Mixtures. *Rubber Chemistry and Technology*. 1989, **62**(3), 456-497. DOI: 10.5254/1.3536254. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3536254>

- [16] STRENG, A. G. Tables of Ozone Properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1961, **6**(3), 431-436. DOI: 10.1021/je00103a031. ISSN 0021-9568. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00103a031>
- [17] KOROTCENKOV, G., V. BRINZARI a B. K. CHO. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SnO<sub>2</sub> -Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals. *Journal of Sensors*. 2016, **2016**, 1-31. DOI: 10.1155/2016/3816094. ISSN 1687-725X. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/js/2016/3816094/>
- [18] DA SILVA, Leonardo M. a Mário H. P. SANTANA. Electrochemistry and Green Chemical Processes: Electrochemical Ozone Production. *Quim. Nova*. Universidade de São Paulo, 2003, **26**(6), 880-888.
- [19] Ozone Pollution: Health Effects of Ozone Pollution. *EPA* [online]. [cit. 2018-10-12]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/ozone-pollution/health-effects-ozone-pollution>
- [20] NOR, H.M a J.R EBDON. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution Part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. *Polymer*. 2000, **41**(7), 2359-2365. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00417-6. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199004176>
- [21] CRIEGEE, Rudolf. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1975, **14**(11), 745-752. DOI: 10.1002/anie.197507451. ISSN 0570-0833. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.197507451>
- [22] BRADEN, M. a A. N. GENT. The Mechanics of Ozone Cracking. *Rubber Chemistry and Technology*. 1962, **35**(1), 200-209. DOI: 10.5254/1.3539891. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3539891>
- [23] LAKE, G. J. Ozone Cracking and Protection of Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 1970, **43**(5), 1230-1254. DOI: 10.5254/1.3547321. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3547321>
- [24] SOLANKY, Shailendra S. a R.P. SINGH. Ozonolysis of Natural Rubber: A Critical Review. *Progress in Rubber and Plastics Technology*. 2018, **17**(1), 13-58. DOI: 10.1177/147776060101700102. ISSN 0266-7320. Dostupné také z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/147776060101700102>
- [25] LAYER, Robert W. a Robert P. LATTIMER. Protection of Rubber against Ozone. *Rubber Chemistry and Technology*. 1990, **63**(3), 426-450. DOI: 10.5254/1.3538264. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3538264>
- [26] LATTIMER, R. P., E. R. HOOSER, H. E. DIEM, R. W. LAYER a C. K. RHEE. Mechanisms of Ozonation of N,N'-di-(1-Methylheptyl)- p -Phenylenediamine. *Rubber Chemistry and Technology*. 1980, **53**(5), 1170-1190. DOI: 10.5254/1.3535087. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3535087>
- [27] Hodnocení plasticity elastomerů. *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_04.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_04.pdf)
- [28] Polymery: Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání. *Publi.cz* [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>

- [29] DANKO, Michael J., Leslie L. RANDALL a Ray Jay SMITH. *Moving die rheometer, method of testing materials therewith, and die for use therein*. 1982. US4343190A. Uděleno 6.2.1980. Zapsáno 8.10.1982.
- [30] ČSN 62 1405. *Pryž: Stanovení hustoty*. Zlín: Federální úřad pro normalizaci a měření, 1992.
- [31] ČSN ISO 7619-1. *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer: Stanovení tvrdosti vytlačováním, Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*. 2nd. 2011.
- [32] ČSN ISO 37. *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer: Stanovení tahových vlastností*. 5th. Institut pro testování a certifikaci, 2012.
- [33] ČSN 62 1415. *Kaučuky a gumárenské směsi: Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney*. 1989.
- [34] ČSN ISO 3417. *Kaučuky a pryže: Stanovení vulkanizačních charakteristik na vulkametru a kmitajícím diskem*. 1996.
- [35] ČSN ISO 188. *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer: Urychlené stárnutí a zkoušky tepelné odolnosti*. 5th. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, 2017.
- [36] ČSN 62 1466. *Pryž: Stanovení odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem*. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, 1993.
- [37] CORAN, A. Y. Blends of Dissimilar Rubbers—Cure-Rate Incompatibility. *Rubber Chemistry and Technology*. 1988, **61**(2), 281-292. DOI: 10.5254/1.3536188. ISSN 0035-9475. Dostupné také z: <http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3536188>
- [38] Oscillating Disk Rheometer. *Future Foundation* [online]. Wazirpur Industrial Area Delhi 110052, 2003 [cit. 2019-01-12]. Dostupné z: <http://www.ffinstruments.com/odrpdf/Oscillating%20Disc%20Rheometer%20Technical%20DataSheet.pdf>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

EPDM	ethylen-propylen-dienový terpolymer
NR	přírodní kaučuk
SBR	styren-butadienový kaučuk
$T_g$	teplota skelného přechodu
IR	isoprenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
ZnO	oxid zinečnatý
phr	parts per hundred rubber
HALS	hindered amine light stabilizer
ZN	Ziegler-Nattovy (katalyzátory)
DSC	difenční skenovací kalorimetrie
#	číslo kaučukové směsi
MS	Mooney small
$t_5$	doba navulkanizování
$v_{30}$	rychlost vulkanizace
$\varepsilon$	relativní prodloužení
$\sigma$	napětí
$E$	modul pružnosti
M100	modul protažení (při $\varepsilon = 100 \%$ )
M300	modul protažení (při $\varepsilon = 300 \%$ )
MDR	moving die rheometer
pphm	parts per hundred million
$M_L$	minimální kroutivý moment
$M_H$	maximální kroutivý moment
$t_{s2}$	indukční čas
$t_{s5}$	předvulkanizační čas
$t_{10}$	čas při 10% nárůstu kroutivého momentu
$t_{90}$	čas při 90% nárůstu kroutivého momentu